

Piezoelektrische Zinkoxidschichten für Biochipanwendungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

Vorgelegt von Kerstin Franziska Wätje

Augsburg, Juni 2009

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Stritzker

Tag der Verteidigung: 30. Juli 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Oberflächenwellen und Mikrofluidik	3
2.1	Theorie der Oberflächenbauelemente	3
2.1.1	Erzeugung von Oberflächenwellen	3
2.2	Akustische Wellen im Festkörper	7
2.2.1	Festkörperwellen oder Volumenwellen	7
2.2.2	Wellen im piezoelektrischen Material	9
2.2.3	Lösung der Wellengleichungen	10
2.2.4	Akustische Oberflächenwellen in dünnen Schichten	13
2.2.5	Akustische Oberflächenwellen auf polykristallinen Substraten	16
2.2.6	Akustische Oberflächenwellen auf rauen Substraten	17
2.3	Mikrofluidik	18
2.3.1	Theoretische Betrachtung	18
2.3.2	Lab on a Chip Technologie	21
2.4	Zinkoxid	24
3	Herstellungsverfahren für Zinkoxid	27
3.1	Der Sputterprozess	27
3.1.1	Der DC Sputterprozess	28
3.1.2	Der HF- Sputterprozess	30
3.1.3	Das reaktive Sputtern	31
3.2	Wachstumsmodell für gesputterte Schichten	32
3.2.1	Allgemeine Betrachtung	32
3.2.2	Struktur-Zonen-Modell für gesputterte Metallfilme	33
3.2.3	Modifiziertes Struktur-Zonen-Modell für gesputterte Metalloxide	35
3.2.4	Modifiziertes Struktur-Zonen-Modell für gesputtertes Zinkoxid	35

4	Analysemethoden	37
4.1	Plasmadiagnostik	37
4.2	Analyse der chemischen Zusammensetzung	39
4.2.1	Rutherford – Rückstreu-spektroskopie	39
4.2.2	Elastische Rückstoss-Spektroskopie	41
4.2.3	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	43
4.3	Strukturelle Analyse-methode	44
4.3.1	Röntgenstrukturanalyse	44
4.3.2	Topographische Untersuchungen	46
4.3.3	Elektronenmikroskopische Untersuchung	48
4.4	Elektronische Analyse	49
5	Herstellung piezoelektrischer Zinkoxid-Schichten	51
5.1	Schichtherstellung mittels nichtreaktiven RF- Magnetron-Sputterns	51
5.1.1	Beschreibung des Sputtersystems	51
5.1.2	Wachstumskinetik von Zinkoxid	61
5.2	Piezoelektrische Eigenschaften der Zinkoxid-Schichten	78
5.2.1	Strukturierung der Proben	78
5.2.2	Kopplungskoeffizient	80
5.2.3	SAW Geschwindigkeit	84
5.3	Modifikation der gesputterten Zinkoxid-Schichten	86
5.3.1	Annealingexperimente	86
5.3.2	Ätzexperimente	89
5.4	Mikrofluidik auf gesputterten Zinkoxid-Schichten	91
5.4.1	Einfluss der verwendeten IDT Struktur	92
5.4.2	Einfluss der polykristallinen Struktur auf das Mischverhalten	94
5.4.3	Einfluss der strukturellen Eigenschaften auf das Mischverhalten	97
5.4.4	Tests in der Anwendung	99
	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Danksagung	117

Kapitel 1

Einleitung

Dank konzentrierter Bemühungen im Bereich der Mikrofluidik hat sich die Integration kompletter Analysesysteme in kleinste Strukturen (Lab-on-a-Chip) in den letzten Jahren rasant weiterentwickelt. Die Verbesserungen in Design und Funktion gehen einher mit einer raschen Ausweitung des Marktpotentials; eine Marktanalyse von Technical Insights (Frost & Sullivan, [82]) 2002 bezifferte das Marktpotential von Lab-on-a-Chip-Devices alleine im Bereich Diagnostik auf 25 Milliarden US-Dollar.

Inzwischen hat sich diese Technologie sowohl in der zentralisierten Laboranalyse, als auch bei patientennahen Tests (Point-of-Care Testing) weit etabliert; im Vergleich zu herkömmlichen Laboranalyssystemen, welche zeitaufwändig sind und sowohl teure Geräte als auch hoch qualifiziertes Personal erfordern, sind Lab on a Chip Technologien deutlich billiger, schneller und besitzen auch ein weit geringeres Fehlerpotential.

Langfristig eröffnen sich weitere Einsatzmöglichkeiten, zum Beispiel bei Schnelltests in Krankenhäusern und Arztpraxen, zum Einsatz in der Notfallrettung und, in noch viel größerem Umfang, auch im privaten Haushalt. Diese breitere Markteinführung bedarf jedoch derzeit noch geringerer Verbraucherpreise. Einen wesentlichen Anteil an den Herstellungskosten eines Lab-on-a-Chip-Systems bilden heutzutage die Materialkosten, insbesondere die Verwendung piezoelektrischer Einkristalle und deren Verarbeitung; Potential für Kostensenkungen liegt folglich in der Verwendung einer billigeren Alternative zum LiNbO_3 -Einkristallsubstrat. Für auf akustisch getriebener Fluidiktechnologie basierende Lab-on-a-Chip-Systeme wären zusätzlich direkt auf das Bauelement strukturierbare Dünnschichten für eine automatisierte Fertigung erstrebenswert.

Mit Hinblick auf diese Anforderungen wird in der vorliegenden Arbeit die Herstellung einer solchen Alternative in Form piezoelektrischer ZnO-Schichten auf Glassubstraten untersucht. Das Material Zinkoxid ist bereits seit längerer Zeit Ziel umfangreicher Forschungen mit einer Vielzahl von Veröffentlichungen zu einzelnen Aspekten der Anwendung; jedoch findet sich keine Literatur,

die die gesamte Kette, von der Herstellung des Materials bis zur Endanwendung für die piezoelektrische Agitation, zum Beispiel in einem kommerziellen Mischsystem, abdeckt. Auch wurden bisher noch keine Arbeiten veröffentlicht, die eine experimentelle Beschreibung der Einflüsse der polykristallinen Struktur auf die mikrofluidischen Aspekte geben.

Die Herstellung piezoelektrischer ZnO-Schichten wird mittels des nichtreaktiven RF-Magnetron-Sputterns beschrieben. Diese Herstellungsmethode ist ein etabliertes Verfahren, für das sowohl kommerzielle Komplettsysteme vieler Hersteller erhältlich sind, welches aber auch in großem Umfang als Lohnbeschichtung durchgeführt wird. Der Einfluss verschiedener Herstellungsparameter sowohl auf die strukturellen, chemischen als auch elektrischen Eigenschaften der ZnO-Schichten wird diskutiert. Die Schichten werden auf ihre mikrofluidischen Aspekte hin untersucht, wobei verschiedene Chipgeometrien eingesetzt werden. Der Abschluss der Arbeit diskutiert die Eignung der in dieser Arbeit hergestellten Schichten zur Anwendung in einem kommerziellen, auf akustisch getriebener Fluidik basierenden Hybridisierungssystem. Die komplette Kette von der Schichtentwicklung bis zum Test in der Endanwendung wird somit aufgezeigt.

Kapitel 2

Oberflächenwellen und Mikrofluidik

Historische Entwicklung

Lord Rayleigh beschrieb 1885 erstmals mathematisch die Existenz der Oberflächenwellen (OFW, englisch: surface acoustic waves, SAW) und leistete somit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Entstehung und Ausbreitung von seismischen Wellen [69]. Eine piezoelektrische Anregung von Oberflächenwellen gelang erstmals 1944 durch Firestone und Frederick [20] und wurde zur Detektion kleinster Risse in Oberflächen eingesetzt. 1959 wurden die ersten Schichtdickenmessungen mittels eines Schwingquarzes durchgeführt [71]. Ein grosser Durchbruch gelang 1965, als White und Voltmer erstmals zur Erzeugung von Oberflächenwellen einen Interdigitaltransducer (IDT) verwendeten [99]. Seitdem erfuhren OFW Bauteile eine rasante Entwicklung und finden heutzutage ein weites Spektrum an Einsatzgebieten.

2.1 THEORIE DER OBERFLÄCHENBAUELEMENTE

2.1.1 Erzeugung von Oberflächenwellen

Der piezoelektrische Effekt

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von den Brüdern Pierre und Jaques Curie gefunden [13]. Sie entdeckten, dass eine mechanische Verformung eines Tantalitkristalls eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und somit eine elektrische Spannung an der Oberfläche verursacht. Zur Anregung von akustischen Oberflächenwellen wird der umgekehrte piezoelektrische Effekt, die Deformation eines Körpers aufgrund einer angelegten elektrischen Spannung, ausgenutzt. Im direkten piezoelektrischen Effekt resultiert aus einer mechanischen Verspannung eine elektrische Polarisierung. Durch die Deformation eines piezoelektrischen Materials entstehen Coulombkräfte, die mit Ladungsträgerverschiebung einhergehen, und denen eine elastische Rückstellkraft ent-

gegenwirkt. Piezoelektrizität tritt in Halbleiterkristallen auf, deren Struktur durch eine oder mehrere polarisierbare Ebenen gekennzeichnet ist.

Eine schematische Darstellung eines piezoelektrischen Kristalls wird in Abbildung 2.1 gegeben. Hier wurde als Beispiel der Quarzkristall gewählt. Die polare Ebene kennzeichnet sich dadurch,

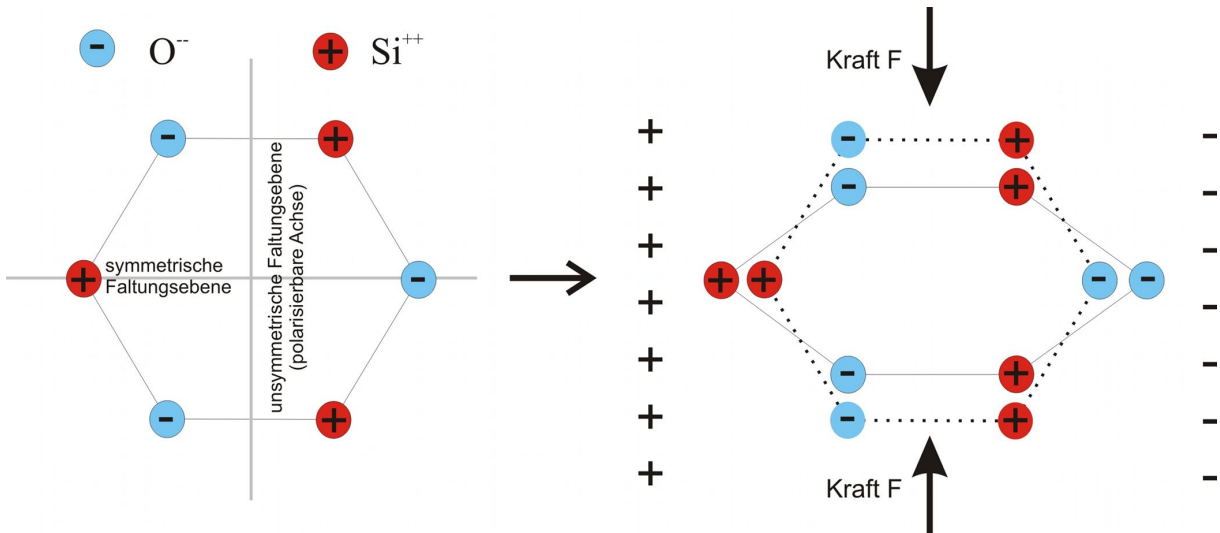


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des piezoelektrischen Quarzkristalls

dass der Kristall ihr bezüglich nicht faltungssymmetrisch ist. Eine Deformation entlang dieser Ebene führt im Quarzkristall zu einer Verschiebung der positiv geladenen Siliziumionen gegenüber den negativ geladenen Sauerstoffionen. Die Ladungsschwerpunkte verschieben sich und ein Dipol entsteht. Zwischen der mechanischen Spannung und dem elektrischen Feld lässt sich eine Proportionalitätskonstante angeben, die aufgrund der Anisotropie der Kristalle im Allgemeinen als Tensor beschrieben werden muss.

Außer den natürlichen piezoelektrischen Kristallen wie Quarz, Lithiumniobat LiNbO_3 oder Lithiumtantalat LiTaO_3 weisen auch bestimmte keramische Materialien, so genannte Piezokeramiken, starke piezoelektrische Eigenschaften auf. Infolge ihrer polykristallinen Struktur besitzen diese Materialien im Gegensatz zu den Kristallen eine Isotropie in ihren Eigenschaften. Hierunter fällt auch Zinkoxid, welches in dieser Arbeit untersucht wurde.

Interdigitalwandler

Zur Erzeugung von Oberflächenwellen auf einem piezoelektrischen Material können Interdigitalwandler (Interdigitaltransducer, IDT) verwendet werden. Darunter versteht man eine kammar-

tige, ineinandergreifende Elektrodenstruktur. Diese ist wechselseitig mit zwei unterschiedlichen Kontaktflächen verbunden; eine Kontaktfläche liegt auf einem hochfrequenten Wechselspannungssignal (HF), die andere Kontaktfläche ist mit der Erde verbunden (Ground). Das durch die HF Spannung erzeugte elektrische Feld verursacht eine räumlich und zeitlich periodische Verformung des piezoelektrischen Substrates. Diese Störung des Kristalls breitet sich nun mit der Schallgeschwindigkeit des Substrats v_{SAW} aus. Eine Wechselspannung mit der Frequenz f erzeugt also eine Verformung mit der Periode $T = \frac{1}{f}$, die nach einer Umlaufzeit genau eine Strecke von

$$\lambda_{SAW} = \frac{v_{SAW}}{f} \quad (2.1)$$

zurückgelegt hat. Befindet sich an dieser Stelle eine Elektrode, die das phasenrichtige Anregungssignal wie der erste Elektrodenfinger erzeugt, kommt es zu einer Verstärkung der Verformung. Andernfalls kommt es zu einer Abschwächung oder sogar Auslöschung des Signals. Zur Anregung einer Oberflächenwelle sollte also ein Fingerpaarabstand gewählt werden, der Gleichung 2.1 erfüllt.

Ein zweiter IDT kann eine mechanische Verformung wieder in ein elektrisches Signal umwandeln. Dazu muss dieser ebenfalls die Resonanzbedingung 2.1 erfüllen. Eine schematische Darstellung der Erzeugung einer OFW ist in Abbildung 2.2 gegeben. Als Apertur W des IDTs

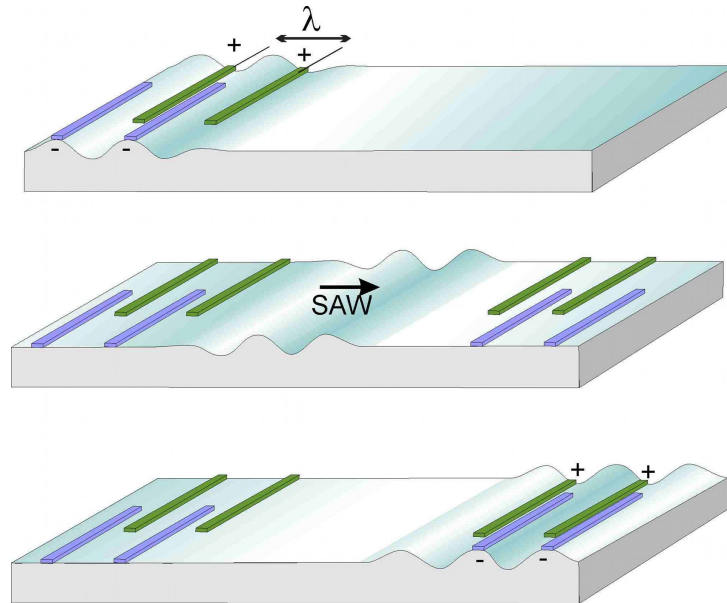


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Umwandlung eines elektrischen Signals in eine Oberflächenwelle und wieder zurück in ein elektrisches Signal durch einen zweiten IDT

bezeichnet man die Überschneidungslänge der zwei ineinander greifenden Elektroden.

Das Frequenzspektrum und Abstrahlverhalten, welches durch die Geometrie gegeben ist, kann durch das Delta-Funktionsmodell beschrieben werden [79]. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Kopplung zwischen elektrischen Feld und mechanischer Verspannung linear ist [91], kann durch die Impulsantwort des Transducers die Übertragungsfunktion dessen berechnet werden. Diese entspricht der Fouriertransformierten der Impulsantwort eines Wandlers mit N Fingerpaaren und der Resonanzfrequenz f_0 :

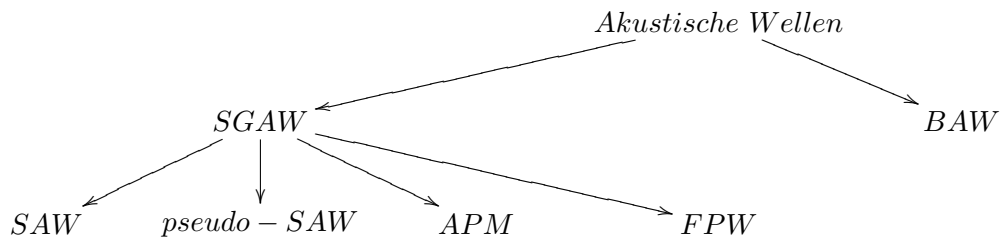
$$H(f) = \frac{N}{f_0} \cdot e^{-iN\pi f/f_0} \cdot \frac{\sin N\pi f/f_0}{N\pi f/f_0} \quad (2.2)$$

Die hier bestimmende $\frac{\sin x}{x}$ Funktion besitzt mit steigender Elektrodenpaarzahl N eine größere Anzahl an Nebenmaximas; die Breite des Hauptmaximums und der Nebenmaxima nimmt dabei ab. Mit steigender Fingerpaaranzahl nimmt also die Frequenz-Selektivität des Transducers zu und die Bandbreite ab. Um eine möglichst verlustfreie Einkopplung der eingespeisten elektrischen Leistung in eine akustische Welle zu gewährleisten, muss die IDT-Impedanz gerade der konjugiert komplexen Impedanz der Signalquelle entsprechen. Die entspricht in der HF Technologie im allgemeinen der Standardimpedanz $Z_0 = 50 \Omega$. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, kommt es zu unerwünschten Reflexionen und somit zu Verlusten des HF Signals. Um einen höchstmöglichen Wirkungsgrad zu erzielen, muss der Interdigitalwandler unter Einbezug der Zuleitungen so gewählt werden, dass ein Impedanzsprung vermieden wird.

Da zur theoretischen Beschreibung der Bauteilimpedanz der Verlauf des elektrischen Feldes im Substrat bekannt sein muss, kann diese nur numerisch oder näherungsweise bestimmt werden. Eine Methode, die es ermöglicht, unter vereinfachter Annahme des Feldverlaufs die Impedanz eines IDT-Bauteils näherungsweise zu bestimmen wird in [79] gegeben.

2.2 AKUSTISCHE WELLEN IM FESTKÖRPER

Zur Beschreibung akustischer Wellen im Festkörper muss zwischen den unterschiedlichen Arten von Wellen differenziert werden. Folgendes Diagramm gibt einen Überblick über diese verschiedene Arten von akustischen Wellen.



Im Allgemeinen wird in Volumenwellen (**bulk acoustic waves**, BAW) und akustische Wellen, die an einer Oberfläche (**surface generated acoustic waves**, SGAW) erzeugt werden, unterteilt. Volumenwellen beschreiben Wellen, die im gesamten Festkörper übertragen werden. Zur Erzeugung einer SGAW ist eine Grenzfläche notwendig, entlang derer sich diese Wellenart ausbreiten kann. Hier wird die SGAW nochmals in verschiedene Bereiche unterteilt. Reine Oberflächenwellen (**surface acoustic waves**, SAW) breiten sich alleine entlang der Oberfläche eines Materials aus. Es kommt zu einer weiteren Unterscheidung, wonach in SAWs und in pseudo-SAWs (oder auch leaky SAWs) unterteilt wird. Die pseudo-SAW breitet sich wie die SAW auch entlang der Oberfläche aus, wird aber in Ausbreitungsrichtung abgeschwächt. Diese Abschwächung geht mit einem Anstieg der Wellenamplitude im Kristall einher und es tritt eine zusätzliche Scher-Deformation der Kristallfläche auf [4]. Diese Art von akustischer Welle wird unter anderem auf LiNbO_3 oder LiTaO_3 angeregt. Zusätzlich zu den SGAWs treten auch Wellen im Plattenmodus (**acoustic plate modes**, APM) oder BiegeWellen (**flexural plate waves**, FPW) auf. Beide Wellen weisen zusätzliche Schwingungsmoden auf, die im Inneren einer Schicht angeregt werden können. Die Ausbreitung der APM erfolgt hier parallel zur Substratoberfläche durch Reflexionen an den Grenzflächen. Zu den FPWs gehört auch die so genannte Sezawa-Welle, die oft in Zinkoxidschichten beobachtet wird. Eine FPW kann nur in Materialien angeregt werden, deren Dicke vergleichbar oder geringer ist als die Wellenlänge der angeregten Schwingungen.

2.2.1 Festkörperwellen oder Volumenwellen

Festkörperschwingungen können im Rahmen der Kontinuumsmodells beschrieben werden. Hierzu wird angenommen, dass ein Festkörper ein betrachtetes Raumelement mit einer homogenen

Masse ausfüllt und in infinitesimale Volumenelemente dV zerlegt werden kann. Eine Deformation des Festkörpers verursacht eine Verschiebung der Volumenelemente von der Koordinate x zur Koordinate $x' = x + u(x)$.

Ändert sich hierbei der Abstand der einzelnen Volumenelemente auf $x + dx$, so spricht man von einer Deformation des Festkörpers, die unter Berücksichtigung der Einsteinschen Summenkonvention wie folgt beschrieben werden kann:

$$dx'^2 - (dx)^2 = 2S_{ij}dx_i dx_j \quad (2.3)$$

mit dem Deformationstensor S :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

Wirkt nun ein Volumenelement mit der Seitenfläche \mathbf{A} auf ein benachbartes Volumenelement mit einer Kraft \mathbf{F} , so entsteht eine Spannung \mathbf{T} , die proportional zum Druck durch Fläche ist:

$$\mathbf{F} = \mathbf{T}\mathbf{A} \quad (2.5)$$

wobei \mathbf{T} den Spannungstensor bezeichnet, und die Kraftdichte aus $f = \text{div}\mathbf{T}$ folgt. Daraus erhält man die Bewegungsgleichung für ein Volumenelement:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.6)$$

wobei ist ρ die Massendichte des Materials ist.

Beide Tensoren \mathbf{S} und \mathbf{T} hängen über das Hooksche Gesetz für elastische Deformation linear zusammen:

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} \quad (2.7)$$

Die Proportionalität wird durch den vierstufigen Elastizitätstensor c_{ijkl} gegeben. Dieser spiegelt die Bindungsverhältnisse im Festkörper wider und besteht im Prinzip aus 81 Komponenten. Aufgrund der Symmetrie des Deformationstensors $S_{kl} = S_{lk}$ und des Elastizitätstensors $T_{ij} = T_{ji}$ kann dieser jedoch auf 36 Komponenten reduziert werden. Beachtet man zudem das Poynting-Theorem der Akustik ($c_{ijkl} = c_{klij}$), so verringern sich diese nochmal auf 21 Komponenten. Kristallsymmetrien können die Anzahl noch weiter reduzieren. LiNbO_3 besitzt somit nur noch sechs unabhängige Komponenten, bei isotropen Kristallen existieren nur noch zwei unabhängige Komponenten.

Durch Einsetzen der Definition für \mathbf{S} (Gleichung 2.4 in Gleichung 2.6) unter Berücksichtigung des Hook'schen Gesetztes (Gleichung 2.7) und der Summenkonvention erhält man die Bewegungsgleichung für ein nicht piezoelektrischen Festkörper

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0 \quad (2.8)$$

2.2.2 Wellen im piezoelektrischen Material

In piezoelektrischen Materialien kommt es zu einer Kopplung von mechanischer Spannung an ein elektrisches Feld über einen piezoelektrischen Tensor p_{kij} . Dieser erweitert das Hook'sche Gesetz um das elektrische Feld \mathbf{E} . Man erhält die Konstitutivgleichungen:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} - p_{kij} \cdot E_k \quad (2.9)$$

$$D_i = p_{ijk} \cdot S_{jk} + \epsilon_{ij} \cdot E_j, \quad (2.10)$$

wobei D_i die dielektrische Verschiebung darstellt und ϵ_{ij} den dielektrischen Tensor.

Verwendet man statt des elektrischen Feldes das elektrische Potential,

$$E_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad (2.11)$$

und setzt man in die Bewegungsgleichung das Hook'sche Gesetz, den Deformationstensor und die elektrische Feldstärke ein, so erhält man drei gekoppelte Wellengleichungen für die mechanische Auslenkung:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - p_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (2.12)$$

Unter Berücksichtigung der Ladungsfreiheit (1. Maxwell-Gleichung)

$$\nabla \cdot D = 0 \quad (2.13)$$

ergibt sich aus 2.9 und 2.10 eine weitere Wellengleichung für das Potential:

$$p_{ikl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - \epsilon_{ik} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (2.14)$$

Eliminiert man nun das elektrische Potential und beschränkt sich auf eine ebene, longitudinale Welle, so erhält man eine eindimensionale Wellengleichung:

$$\left(c + \frac{p^2}{\epsilon}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.15)$$

mit der Schallgeschwindigkeit:

$$v = \bar{v} + \Delta v = \sqrt{\frac{1}{\rho} \left(c + \frac{p^2}{\epsilon}\right)} = \sqrt{\frac{c}{\rho} \cdot \left(1 + \frac{p^2}{\epsilon c}\right)} \quad (2.16)$$

Hieraus lässt sich erkennen, dass die Piezoelektrizität zu einer Versteifung des Materials führt und somit zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit im Vergleich zum nicht-piezo-elektrischen Fall. Dies wird durch den elektromechanischen Kopplungskoeffizienten k_{eff}^2 angegeben, der wie folgt definiert ist:

$$k_{eff}^2 = \frac{p^2}{\epsilon c} \quad (2.17)$$

Er beschreibt die Effizienz eines piezoelektrischen Materials, ein angelegtes elektrisches Feld in ein mechanisches Signal und somit in eine Oberflächenwelle umzuwandeln.

2.2.3 Lösung der Wellengleichungen

Volumenwellen im isotropen Festkörper

Zur Lösung der Wellengleichung wird ein allgemeiner Ansatz für ebene Wellen verwendet:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{u}_0 \exp[i(k_i x_i - \omega t)] \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen von 2.18 in 2.8 erhält man als Lösung drei Partialwellen, wovon zwei transversale und eine longitudinale Polarisierung aufweisen, die sich im isotropen, nicht piezoelektrischen Festkörper ausbreiten. Dabei geht man o.B.d.A. davon aus, dass die Ausbreitungsrichtung der Welle entlang der x_1 -Richtung liegt. Die Lösung ist somit unabhängig von x_2 und x_3 ; weiterhin ist die Phasengeschwindigkeit der beiden transversalen Anteile gleich.

$$v_{transversal} = \sqrt{\frac{c_{4444}}{\rho}} \quad v_{longitudinal} = \sqrt{\frac{c_{1111}}{\rho}} \quad (2.19)$$

Hierbei ist zu beachten, dass diese Lösung nur für Wellen in einem unendlich ausgedehnten Festkörper gilt. Man spricht daher auch von Volumenwellen (**bulk acoustic waves**, BAW).

Rayleighwellen im isotropen Festkörper

Ist ein Körper nicht unendlich ausgedehnt, sondern besitzt eine Grenzfläche, so ergeben sich für die Lösungen der Wellengleichung sogenannte Oberflächenwellen. Dabei handelt es sich um Wellen, deren Amplituden mit zunehmender Tiefe im Festkörper sehr rasch abfallen. Die Existenz solcher Wellen folgt aus den mechanischen und elektrischen Randbedingungen, die ein halbusendlich ausgedehnter Körper fordert. Dazu betrachtet man einen Festkörper, der in x_1 und x_2 sowie in die negative x_3 -Richtung unendlich ausgedehnt ist. Oberhalb von $x_3 = 0$ sei Vakuum. In dieser wellenführenden Fläche kann es keine Spannungskomponenten in x_3 -Richtung geben. Man geht nun davon aus, dass sich die Welle in x_1 Richtung ausbreitet und x_2 in Richtung der Wellenfront liegt (siehe Abbildung 2.3). Oberhalb des Festkörpers wirken keine rückstellende Kräfte. Für den Spannungstensor gilt somit:

$$[T_{13} \equiv T_{23} \equiv T_{33}]_{x_3=0} \equiv 0 \quad (2.20)$$

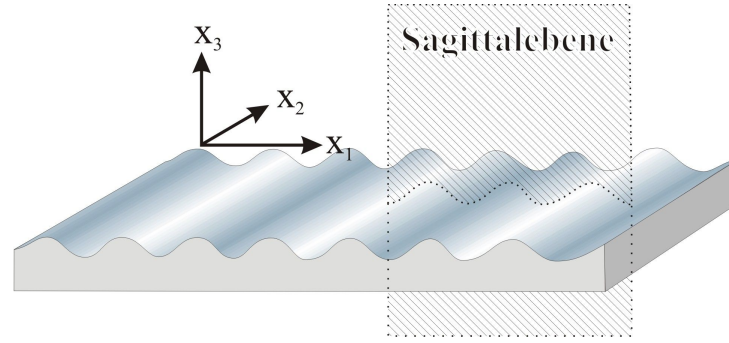


Abbildung 2.3: Veranschaulichung des verwendeten Koordinatensystems: die Oberfläche des Festkörpers befindet sich bei $x_3 = 0$ in der x_1, x_2 -Ebene; die Oberflächenwelle breitet sich in x_1 -Richtung aus, und deren Wellenvektor spannt mit der x_3 -Ebene die Sagittalebene auf.

Betrachtet man einen piezoelektrischen Festkörper, so müssen zusätzlich noch elektrische Randbedingungen beachtet werden. Bei einer nichtleitenden Oberfläche müssen das elektrische Feld E und die D_3 -Komponente der dielektrischen Verschiebung an der Oberfläche stetig sein. Zusätzlich muss für $x_3 > 0$ die Laplacegleichung $\Delta\Phi = 0$ erfüllt sein. Desweiteren treten aufgrund der Kopplung von mechanischer Verzerrung an ein elektrisches Potential neben den mechanischen Rückstellkräften noch elektrische auf, die zu einer Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit führen. Aufgrund der fehlenden Piezoelektrizität im isotropen Festkörper kann die Differentialgleichung des elektrischen Potentials 2.14 vernachlässigt werden und es muss nur Gleichung 2.15 gelöst werden. Als Lösungsansatz verwendet man für jede Partialwelle eine Auslenkung der Form:

$$u_j^{(m)} = u_0^{(m)} \exp[ik(x_1 - vt)] \exp[ikbx_3] \quad (2.21)$$

Dabei beschreiben die drei Gleichungen jeweils eine Partialwelle mit einer Amplitude u_0 , die sich in x_1 -Richtung mit der Phasengeschwindigkeit v bewegt. Wird b rein imaginär und negativ angesetzt, beschreibt der zweite Exponentialterm das Abklingen der Amplitude in die negative x_3 -Richtung. Eine allgemeine Lösung ergibt sich dann aus einer Linearkombination der einzelnen Partialwellen unter der Berücksichtigung der oben erwähnten Randbedingungen;

$$u_j = \sum_{n=1}^3 \chi^{(n)} \cdot u_{0j}^{(n)} \cdot \exp[ik(b_i^{(n)} x_i - vt)] \quad (2.22)$$

dabei ist $b_1^{(n)} = 1$, $b_2^{(n)} = 0$, $b_3^{(n)} = b^{(n)}$ und $\chi^{(n)}$ bezeichnet die Gewichtung der Amplituden.

Um ausschliesslich nicht triviale Lösungen zu erhalten, muss die Koeffizienten-Determinante verschwinden.

$$\det |b_i \cdot b_j \cdot c_{ijkl} - \delta_{ij} \cdot \rho \cdot v^2| = 0 \quad (2.23)$$

Daraus lassen sich die Koeffizienten $b^{(n)}$ bestimmen:

$$\begin{aligned} b^{(1)} &= -i\sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_{longitudinal}}\right)^2} \\ b^{(2)} = b^{(3)} &= -i\sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_{transversal}}\right)^2} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Für die hier betrachtete Phasengeschwindigkeit v_R der Rayleighwelle existiert eine Linearkombination der einzelnen Partialwellen 2.22, welche die Randbedingungen 2.20 erfüllen. Man erhält für $x_3 < 0$ eine oszillierende Bewegung des Gitters in der Sagittalebene des Festkörpers. Diese Ebene wird durch den Betrag des Wellenvektors k und die Normale der Oberfläche aufgespannt. Die Trajektorie eines Gitterpunktes beschreibt in der Sagittalebene eine Ellipse.

$$\begin{aligned} u_1 &= u_o \cdot (\exp(kb_1x_3) - \sqrt{(b_{longitudinal}b_{transversal})} \exp[ik(x_1 - v_Rt)]) \\ u_2 &= 0 \\ u_3 &= -ik \cdot u_o \cdot (b_{longitudinal} \exp(kb_1x_3) - \sqrt{\left(\frac{b_{longitudinal}}{b_{transversal}}\right)} \exp[ik(x_1 - v_Rt)]) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei sind $b_{longitudinal}$ und $b_{transversal}$ durch $b^{(1)}$ und $b^{(2)}$ aus 2.24 gegeben. Die Eindringtiefe in das Volumen beträgt für dieser Welle ungefähr eine Wellenlänge. Eine Rayleigh-Welle bewegt sich generell ca. 10% langsamer als die langsamste BAW des gleichen isotropen Material. Aufgrund der fehlenden Phasenanpassung kann es also keinen Energieaustausch zwischen der SAW und einer BAW geben und die Energie der Rayleighwelle bleibt somit an der Oberfläche konzentriert. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.4 der Amplitudenverlauf und die Gitterverzerrung einer Rayleighwelle abgebildet.

Rayleighwellen in anisotropen Kristallen

Die elementaren Eigenschaften von Oberflächenwellen in einem piezoelektrischen anisotropen Festkörper unterscheiden sich zu denen eines isotropen Festkörpers nur geringfügig. Auch hier beschreiben die Trajektorien der Gitterpunkte Ellipsen, die jedoch nicht mehr in der Sagittalebene liegen müssen. Die Energie der Welle ist auch hier nahe der Oberfläche konzentriert, da die Auslenkungsamplituden ebenfalls mit zunehmender Tiefe schnell abklingen. Im Unterschied zum isotropen Festkörper können die Argumente der Exponentialfunktionen 2.25 der Verzerrungskomponenten u_j , die das Abklingen der Amplituden in den Kristall hinein beschreiben, auch einen imaginären Anteil besitzen. Die meisten piezoelektrischen Kristalle weisen keine Isotropie auf und die Randbedingungen, die den Wellentyp bestimmen, hängen hier von der Oberflächenorientierung des Substrats ab. Dies bedingt, dass auch andere physikalische Größen wie z.B. die

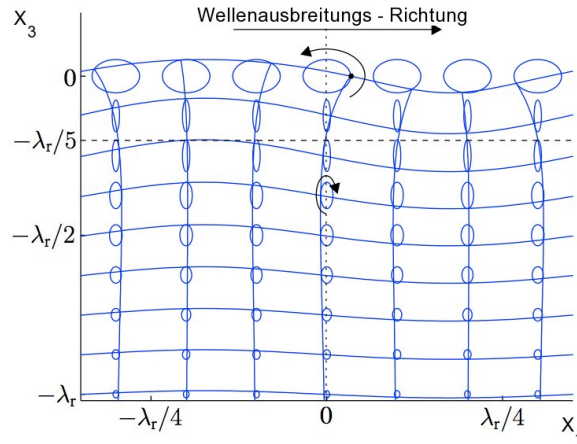


Abbildung 2.4: Amplitudenverlauf und Gitterverzerrung einer Rayleighwelle nach [19]

Schallgeschwindigkeit oder die dielektrische Konstante von der betrachteten Kristallorientierung abhängen. Die Ausbreitung der Oberflächenwelle wird somit richtungsabhängig; ein prominentes Beispiel für ein derartiges Material ist $LiNbO_3$.

Die Sagittalebene, in der die Schwingung stattfindet, ist hier keine Symmetrieachse des Kristalles mehr, und somit besitzt die Wellengleichung auch Lösungen mit Komponenten senkrecht zur Sagittalebene. Nur für bestimmte Ausbreitungsrichtungen mit kristalliner Symmetrie ergeben sich reine Moden. Ein weiterer Effekt der Anisotropie ist, dass die Richtung des Wellenvektors von der Richtung der höchsten Gruppengeschwindigkeit abweichen kann. Ein Teil der Oberflächenwelle wird in die x_2 - bzw. x_3 -Richtung abgegeben. Diese Art von Oberflächenwelle wird als Pseudo-Oberflächenwelle (leaky SAW) bezeichnet.

2.2.4 Akustische Oberflächenwellen in dünnen Schichten

Betrachtet man nun Oberflächenwellen in dünnen piezoelektrischen Schichten, deren Dicke d klein im Vergleich zur Wellenlänge der Oberflächenwelle ist, sind weitere Effekte zu berücksichtigen. Zum Beispiel verursacht eine zusätzlich aufgebrachte leitfähige Schicht auf der Oberfläche einen Kurzschluss des elektrischen Feldes, was wiederum die SAW Geschwindigkeit reduziert. Dieser Effekt wird unter anderem zur experimentellen Bestimmung der Kopplungskonstante verwendet (siehe Kapitel 4.4). Auf die Beschreibung weiterer Effekte, die mit einer Modifizierung der elektrischen Eigenschaften einhergeht, wird hier verzichtet, da diese für die Beschreibung der in dieser Arbeit betrachteten Systeme weniger relevant sind. Wichtiger ist hier das Verhalten der Oberflächenwelle in Hinsicht auf eine mechanischen Veränderung durch eine dünne Schicht. Durch das Schichtsystem kann es zu einer Änderung der elastischen Konstanten kommen, die zu

zusätzlichen rücktreibenden Kräften an der Oberfläche führen. Die bisher verwendete Annahme einer freien Oberfläche muss somit korrigiert und die Geometrie und die exakten Eigenschaften des Schichtsystems berücksichtigt werden.

Geht man davon aus, dass das Dünnschichtsystem in direktem Kontakt mit der Substratoberfläche $x_1 = 0$ ist, ist sowohl der Spannungstensor T_{ij} als auch die Auslenkung u_j an der Grenzfläche stetig, woraus wiederum die Kontinuität der elektrischen Komponenten an der Grenzfläche folgt. Da die Ausdehnung d eines Dünnschichtsystems klein ist, das bedeutet, der Abstand der Grenzfläche zum Substrat zur freien Grenzfläche weniger als eine Wellenlänge beträgt, müssen auch hier allen beschriebenen Randbedingungen entsprochen werden. Es ergeben sich so insgesamt 12 Wellengleichungen mit 12 Randbedingungen. Diese Randbedingungen müssen nun durch zwei Linearkombinationen der Partialwellen erfüllt werden, je eine für die piezoelektrische Schicht und das Substrat. Die SAW-Geschwindigkeit hängt nun auch von der Schichtdicke des Materials ab. Ist die Schichtdicke $d \approx \lambda_{SAW}$, so entspricht die Geschwindigkeit der Rayleighwelle der Schallgeschwindigkeit des Schichtmaterials. Für dünne Schichten ($d \ll \lambda_{SAW}$) entspricht die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle der Schallgeschwindigkeit des Substrates. Ab einer bestimmten Schichtdicke können zusätzliche Schwingungsmoden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten angeregt werden [55]. Der resultierende Zusammenhang zwischen SAW-

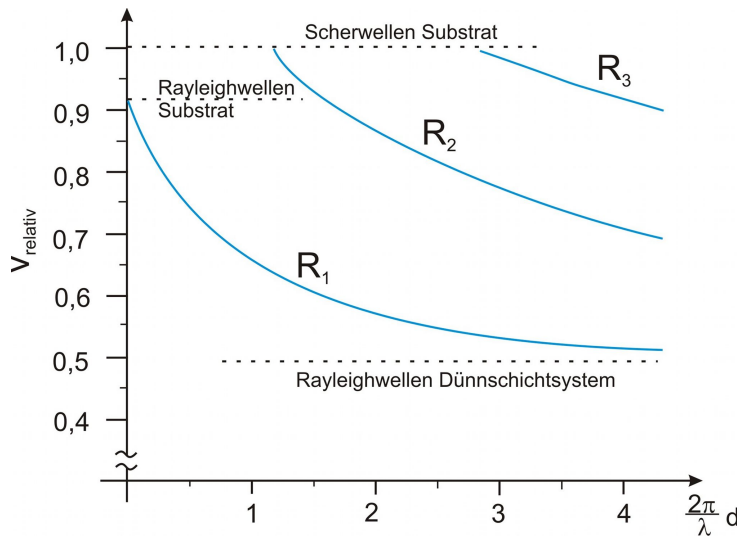


Abbildung 2.5: Dispersionskurven für Rayleighwellen eines 10 μm ZnO-Films auf Silizium nach [5]

Geschwindigkeit und Schichtdicke eines piezoelektrisch aktiven Materials ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Geschwindigkeit der Oberflächenwellen v_{relativ} ist hier relativ zu Scherwellengeschwindigkeit im Substrat gegeben; die verschiedenen Schwingungsmoden der Rayleighwelle sind nummeriert. Besitzt das Substrat ein höheres elastisches Modul als die aufgebrachte Schicht, d.h.

die Schallgeschwindigkeit des Substrates ist höher als die der Schicht, so bewirkt eine zunehmende Dicke der aufgetragenen Schicht ein Aufweichen des Materials; die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle fällt mit zunehmender Schichtdicke.

Weitere Schwingungsmoden

Neben den reinen Rayleighwellen können noch andere Schwingungsarten auftreten. Eine weitere Art von Oberflächenwelle ist die Love-Welle, welche im Gegensatz zu der Rayleighwelle noch durch eine zusätzliche Scherbewegung überlagert wird. Auf diese Welle wird hier nicht näher eingegangen. Im Folgenden soll noch auf die Akustische Biegewelle eingegangen werden, zu der auch die sogenannte Sezawa Welle gehört [94]; eine Wellenart, die vor Allem auch in ZnO-Schichten auftreten kann.

Bis jetzt wurde von dem idealen Fall ausgegangen, dass der Festkörper in zwei Dimensionen unendlich weit ausgedehnt ist und keine Streuung oder Konvertierung von Energie auftritt, die sich in das Substrat hinein ausbreitet. Betrachtet man nun Substrate, deren Dicke in den Bereich von einer Wellenlänge liegt, so kann es zu einer Zerteilung der Welle kommen; die Wellen können sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite des Substrates angeregt werden. Es entstehen mehrere Schwingungsmoden bzw. Wellen mit unterschiedlicher Gitterpunktverschiebungen innerhalb der Sagittalebene. Diese Moden verursachen entweder symmetrische oder antisymmetrische Verschiebungen der Gitterpunkte bezüglich der Mittelachse der Schichtdicke. In Abbildung 2.6 ist die Dispersionskurve für ein isotropes Quarz-Substrat gezeigt, in der auch

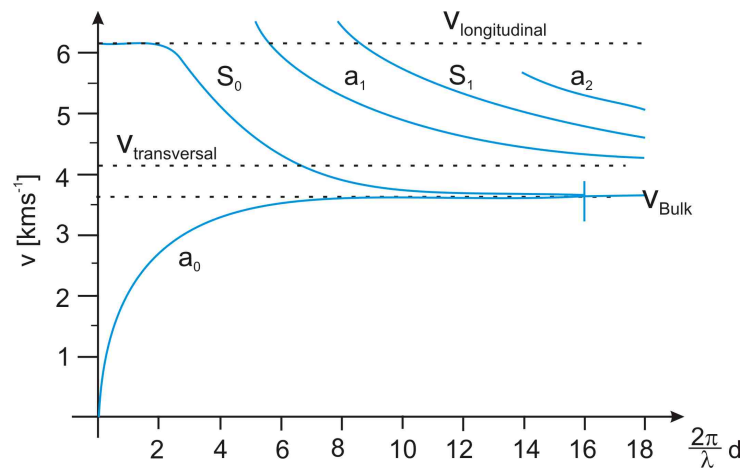


Abbildung 2.6: Dispersionskurven für Rayleighwellen eines Quarzsubstrates mit der nullten und ersten Mode der symmetrischen (S) und antisymmetrischen (a) Rayleighmode für verschiedene Substratdicken nach [5]

die nullte und erste Mode der symmetrischen und antisymmetrischen Moden dargestellt ist.

Mit ansteigender Substratdicke gleichen sich die symmetrische und die antisymmetrische nullte Mode asymptotisch an die Rayleighwelle des Halbraum-Materials an. Erst bei höheren Schichtdicken treten Schwingungsmoden höherer Ordnung auf. Diese Art von Oberflächenwelle wird akustische Platten-Welle (flexural plate wave FPW) genannt. Die dazugehörige Sezawa-Welle wurde im Jahre 1935 erstmals von Sezawa und Kanai entdeckt [74, 75]. Zu dieser Zeit gab es offenbar noch keine klare Vorstellung der Lösungsmenge des Rayleigh Eigenwert-Problems. Daher wurde eine von Sezawa und Kanai entdeckte höhere Mode bis in die 50er- Jahre als Sezawa Mode bezeichnet [11].

2.2.5 Akustische Oberflächenwellen auf polykristallinen Substraten

Beschreibt man akustische Volumenwellen in einem Polykristall theoretisch [47], kann gezeigt werden, dass eine Welle beim Durchlaufen eines polykristallinen Mediums gedämpft wird. Diese Dämpfung kommt allerdings nicht durch Dissipation zustande, sondern wird dadurch begründet, dass die Energie eines Wellenpakets beim Durchlaufen einer Korngrenze gestreut wird. Für die einzelnen Körner wird hierbei angenommen, dass jedes für sich mit einem jeweiligen dazugehörigen Elastizitätsmodul isotrope Eigenschaften besitzt. Zur Beschreibung der Wellenausbreitung im Gesamtsystem wird nun ein dynamisches Elastizitätsmodul verwendet, das diese polykristalline Struktur beschreibt.

Diese Betrachtung ist für akustische Oberflächen nicht mehr gültig, da zusätzliche Randbedingungen auftreten, die in der Berechnung berücksichtigt werden müssen. Kaganova und Mradudin beschreiben die Dispersionsrelation für Rayleighwellen auf einem spannungsfreien planaren Medium [38]. Die Frequenzverschiebung $\Delta\omega(q)$, die aus der polykristallinen Struktur resultiert, wird beschrieben durch

$$\Delta\omega(q) = \omega(q) - \omega_0(q) \quad (2.26)$$

Dabei ist $\omega(q)$ die Dispersionsrelation der Rayleighwelle auf dem polykristallinen Substrat und $\omega_0(q)$ die entsprechende Dispersionsrelation eines homogenen, elastisch isotropen Referenzsubstrats. Diese Frequenzverschiebung ist eine komplexe Größe und gegeben durch

$$\Delta\omega(q) = \eta(q) + i\gamma(q) \quad (2.27)$$

Der Realteil $\eta(q)$ beschreibt hierbei die durch die Polykristallinität hervorgerufene Frequenzänderung, und der Imaginärteil $\gamma(q)$ eine Dämpfung der Welle aufgrund der Streuung an den Korngrenzen. Dieser gestreute Anteil der Rayleighwelle wird in Volumen- oder andere Wellentypen konvertiert. Diese Streuung kommt durch räumliche Fluktuation des Elastizitätsmoduls, welche durch eine zufällige Orientierung der einzelnen Körner verursacht wird, zustande. Durch analytische Berechnungen unter der Annahme, dass die Ausdehnung a der einzelnen Körnern klein in

Vergleich zur Wellenlänge q^{-1} ($q \cdot a \ll 1$) ist, kann der Realteil zu $\eta(q) = vq$ bestimmt werden. Dabei beschreibt die Konstante v die Änderung der Wellenfrequenz und somit eine Korrektur der Geschwindigkeit der Rayleighwelle im Einkristall. Der Imaginärteil $\gamma(q)$ ist proportional zu q^4 und beschreibt die Summe aller Dämpfungen, die durch Streuung einer Rayleigh-Welle in andere Rayleigh-Wellenarten und in Volumenwellen gegeben ist. In der Betrachtung wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem polykristallinen Substrat um ein nicht texturiertes Material handelt, welches aus äquiaxialen Kristalliten besteht. Diese Bedingungen sind bei den meisten piezoelektrischen Substraten, insbesondere bei polykristallinen ZnO, nicht gegeben: polykristallines ZnO besitzt Wurtzit-Struktur und aufgrund der c-Achsen-Orientierung auch eine definierte Textur; eine exakte, analytische Betrachtung für dieses Material ist somit unmöglich. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ermöglichen dennoch einen direkten Einblick, wie eine polykristalline Struktur die Eigenschaften und die Ausbreitung von Oberflächenwellen beeinflusst.

2.2.6 Akustische Oberflächenwellen auf rauen Substraten

In unserer bisherigen Betrachtung wurde von einer glatten Oberfläche ausgegangen und der Einfluss der Oberflächenrauigkeit vernachlässigt. Da nahezu jede Oberfläche eine gewisse Rauigkeit aufweist, muss diese auch so weit wie möglich bei der Beschreibung der Oberflächenwellenausbreitung berücksichtigt werden. OFWs, deren grösster Energieeintrag auf Tiefen bis zu einer Wellenlänge beschränkt ist, sind sehr empfindlich auf Änderungen an der Oberfläche, und ihre Ausbreitung wird so auch direkt von einer Schichtrauigkeit beeinflusst. Theoretische Betrachtungen dazu zeigen, dass es mit steigender Rauigkeit zu einer Verschiebung der Frequenz zu niedrigeren Werten und zu einer vermehrten Streuung der SAW kommt. Die relative Änderung kann näherungsweise durch

$$\frac{\nu(\omega)}{\nu_0} \propto -\frac{\delta^2}{a^2} \omega \Omega \quad (2.28)$$

beschrieben werden [16, 46]. In diesem Ausdruck ist $\nu(\omega)$ die OFW Geschwindigkeit an der Frequenz ω , ν_0 die Geschwindigkeit der SAW auf einer glatten Oberfläche, δ^2 die mittlere quadratische Rauigkeit und a eine transverse Korrelationslänge der Rauigkeit. Ω stellt eine Konstante dar, die als eine Funktion der elastischen Konstanten des Materials beschrieben werden kann. Die Änderung der Frequenz ist demnach linear proportional mit der Frequenz und quadratisch in der mittleren quadratischen Rauigkeit.

2.3 MIKROFLUIDIK

Mikrofluidik bezeichnet eine Technik, die es möglich macht, Flüssigkeiten in Nano- bzw. Subnanoliter-Mengen zu manipulieren oder ein System, welches sich die Wechselwirkungen einer Flüssigkeit mit Mikrostrukturen zu eigen macht. Fluide können bewegt, getrennt, durchmischt oder anderweitig prozessiert werden. Die hierbei eingesetzten Strukturen sind meist schon aus der Makrowelt bekannt und können unter Beachtung spezifischer Parameter auf kleine Dimensionen skaliert werden. In diesem Falle treten zusätzliche physikalische Effekte auf, die erst in kleinen Dimensionen angeregt werden. Mikrofluidische Systeme werden auf Grund des zunehmenden Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses stark durch laminare Strömungen, Oberflächenspannungen und Kapillareffekte, Benetzungsphänomene und elektrokinetische Effekte bestimmt.

2.3.1 Theoretische Betrachtung

Im Allgemeinen wird die Strömung in einer Flüssigkeit durch die inkompressible Navier-Stokes-Gleichung beschrieben:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (2.29)$$

Auf der linken Seite steht die substantielle Ableitung des kinetischen Impulses $\rho \mathbf{v}$, wobei ρ als ortsunabhängige Konstante ausgeklammert werden kann. Auf der rechten Seite stehen entsprechende Kraftdichtenterme, wie der konservative Druckgradient ∇p , die Scherkräfte, die durch die Viskosität η einwirken, und externe Volumenkräfte \mathbf{f} . Für eine inkompressible Flüssigkeit gilt zudem für die Kontinuitätsgleichung die Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Damit ist das Gleichungssystem für die vier Größen Geschwindigkeit $v(x, t)$ und Druck $p(x, t)$ eindeutig bestimmt. $\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ ist der Trägheitsterm und $\eta \nabla^2 \mathbf{v}$ beschreibt den viskosen Term. Bildet man nun den Quotienten dieser beiden Terme ergibt sich die Reynoldszahl Re , die das Strömungsverhalten eines Fluids charakterisiert.

$$Re = \frac{\rho v_0 l_0}{\eta} \quad (2.30)$$

Dabei sind v_0 und l_0 die charakteristische Geschwindigkeit bzw. Abmessung des Systems. Bei einer Dominanz der Trägheitskräfte bilden sich turbulente Strömungen ($Re \gg 1$); überwiegen die Reibungskräfte und somit der viskose Term, entsteht eine laminare Strömung ($Re < 1$), es treten also keine zeitlich nicht determinierten Wirbel auf.

Für mikrofluidische Systeme gilt $Re < 1$. Der Trägheitsterm der Navier Stokes Gleichung kann also vernachlässigt werden und die Strömung im System wird alleine durch den viskosen Anteil beschrieben. Die Navier-Stokes-Gleichung vereinfacht sich demnach zur Stokes-Gleichung:

$$-\nabla p + \eta \cdot \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} = 0 \quad (2.31)$$

Diese Gleichung kann unter bestimmten Voraussetzungen und Grenzbedingungen analytisch berechnet werden. In einem mikrofluidischen System tritt somit in der Regel nur eine laminare Strömung auf. Störungen werden schon auf kurzen Strecken gedämpft und es treten keine Turbulenzen auf, eine Durchmischung wird alleine durch Diffusion bestimmt.

Die Diffusionskonstante D eines Partikels mit Radius r kann mit der Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben werden:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (2.32)$$

Geht man von einer innerhalb einer Zeit t gaußförmigen Verteilung eines anfangs punktförmigen Systems aus, kann man über die Standardabweichung die Diffusionslänge abschätzen:

$$l_D = 2\sqrt{Dt} \quad (2.33)$$

Für biologische Objekte ($r > 50\text{nm}$) wird die Diffusionslänge für gängige Versuchszeiten sehr klein ($l_D < 5\text{ }\mu\text{m}$). Zum Durchmischen solcher Objekte in kleinsten Flüssigkeitsmengen sind also spezielle Technologien notwendig.

Wechselwirkung von OFW mit Flüssigkeiten

Trifft eine Oberflächenwelle auf einen Flüssigkeitstropfen, so wird diese gedämpft und koppelt als Schall in die Flüssigkeit ein [100]. In Abbildung 2.7 wird dieses Verhalten einer Oberflächenwelle in eine Flüssigkeit schematisch dargestellt.

Hier koppelt die Oberflächenwelle als longitudinale Schallwelle unter dem so genannten Rayleighwinkel Θ_R zur Oberflächennormalen ein und wird dadurch gedämpft; der Rayleighwinkel berechnet sich aus den Schallgeschwindigkeiten der Flüssigkeit $v_{\text{Flüssigkeit}}$ und des Substrates v_{Substrat} und ist somit eine materialabhängige Konstante.

$$\Theta_R = \arcsin \frac{v_{\text{Flüssigkeit}}}{v_{\text{Substrat}}} \quad (2.34)$$

Da eine Schallausbreitung in fluiden Medien immer mit einem Materialtransport verbunden ist [47] wird im Tropfen über einen nichtlinearen Effekt eine interne Strömung angeregt, das sog. SAW streaming.

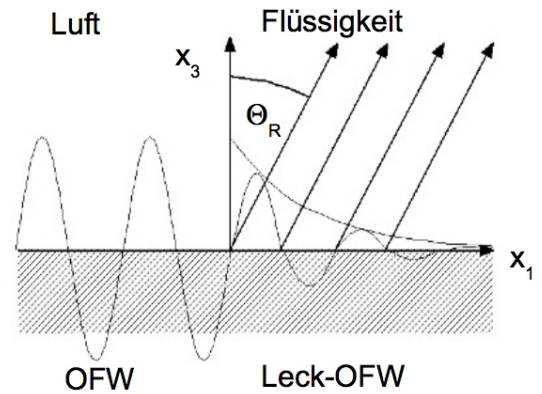


Abbildung 2.7: Dämpfung einer OFW durch eine Flüssigkeit [81]

Das Phänomen des SAW streaming wird mit dem theoretischen Modell des acoustic streaming in [64] beschrieben.

Da die Ausdehnung eines akustisch getriebenen Fluidiksystems auf Oberflächenwellenbasis stets klein ist, ist auch der Charakter der Strömungen in einem Tropfen auf einem Oberflächenwellenbauteil stets laminar. Das bedeutet, dass Mischvorgänge im Tropfen ineffizient sind [81]. Unter Verwendung einer frequenzabhängigen, zeitlich modulierten Steuerung des Strömungsprofils kann durch vielfache Faltung der Strömungslinien ein quasichaotisches Mischen erreicht werden [23]. In Abbildung 2.8 sind zwei verschiedene Mischversuche eines Wassertropfens auf LiNbO_3 aus [23] dargestellt. Zur Verdeutlichung des Strömungsprofils wurden hier fluoreszierende Kügelchen (Beads) der Flüssigkeit zugefügt. Im Single Modus wird nur ein gefächertes IDT mit einer variierenden Anregungsfrequenz von 139,2 – 142,2 MHz verwendet. Im Dual

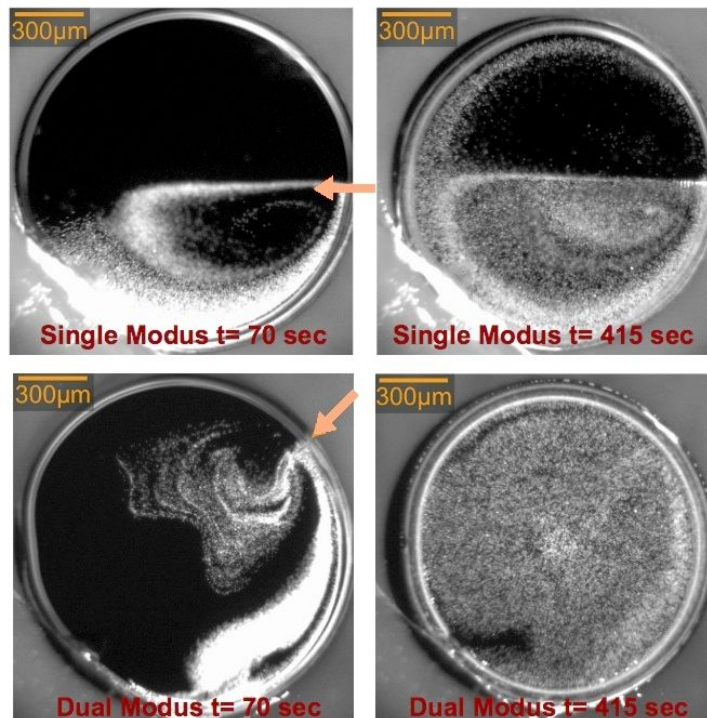


Abbildung 2.8: Zwei mit unterschiedlichen Steuerungen angeregte OFW-Mischversuche eines Wassertropfens auf LiNbO_3 aus [23]

Modus werden zwei räumlich getrennte gefächerte IDTs um 90° phasenverschoben, beide bei einer konstanten Anregungsfrequenz von 149 MHz bzw. 159 MHz angeregt. Im Single Modus ist die Faltung stark begrenzt und nach 415 s ist nur eine unzureichende Mischung des Tropfens erreicht. Durch Verwendung des Dual Modus kommt es zu einer Streckung und Faltung des

laminaren Strömungsprofils und somit zu einer optimalen Durchmischung nach 415 s. Trotz der niedrigen Reynoldszahl in akustisch getriebenen Fluidiksystemen kann ein sehr gutes Mischverhalten erzielt werden; dieses benötigt aber sowohl aufwändige Chipgeometrien als auch komplexe Steuersysteme zur zeit- und frequenzmodulierten Anregung der Oberflächenwellen. Ein frequenz- und zeitmoduliertes OFW-Mischsystem wird u.a. von der Firma *Advalytix* in so genannten *Lab-on-a-Chip-Technologien* verwendet, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

2.3.2 Lab on a Chip Technologie

Als typisches Anwendungsgebiet von Lab-on-a-Chip-Technologie gelten Mikroreaktoren und Microarrays [15]. Mit Hilfe der Mikroreaktoren können Reaktionen exakt definiert gesteuert werden und damit die Sicherheit der chemischen Reaktion erhöht werden. Aufgrund der geringen Abmessung der inneren Struktur eines Mikroreaktors, welche sich in einem Bereich von Submikrometern bis zu Submillimetern erstreckt [17], kann eine geringere Investitionen realisiert werden und diese eignen sich somit auch hervorragend als Entwicklersysteme für Industrieprozesse.

Ein Microarray dient als molekularbiologisches Untersuchungssystem und besteht zum Beispiel aus einem mit verschiedenen DNA-Strängen gepunkteten Objekträger (DNA-Microarray). Diese an einer bestimmten Position eines Rasters aufgebracht DNA-Stränge dienen als Sonden. Eine aufgebrachte Lösung wird dadurch analysiert, dass sich ihre DNA-Stränge spezifisch an die komplementären Sonden binden (*Hybridisierung*).

Für beide Anwendungen kommen nur geringste Flüssigkeitsmengen zum Einsatz, in denen eine Durchmischung nur rein diffusiv und für biologische Objekte auf einer Zeitskala von Stunden bis Tagen stattfindet. Zur Steigerung der Mischeffizienz in solchen Systemen existieren viele Veröffentlichungen, die sich vor Allem mit der Vergrößerung der Diffusionslänge in Kanalströmungen beschäftigen; ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Optimierung der Kanalgeometrie ist in [64] gegeben. Nachteil dieser Methoden ist, dass meist eine komplexe Kanalstruktur oder eine sehr kleine Reaktorabmessungen benötigt wird, die für eine industrielle Anwendung meist hinderlich ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Mischeffizienz kann über die Wechselwirkung oder auch Dämpfung einer Oberflächenwelle mit der zu mischenden Flüssigkeit bewirkt werden.

Beispiel für die Anwendung der OFW- Mischtechnik in der Molekularbiologie

Eine Anwendung akustisch getriebener Fluidiksysteme ist der *Array Booster* der Firma *Advalytix* (siehe Abbildung 2.9a). Dieses System wird als Hybridisierungssystem verwendet und dient zur Analyse von PCR-(*Polymerase Chain Reaction*)-Produkten, also eine durch Kettenreakti-

on vervielfältigte DNA (eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens ist in [63] gegeben). Als Mischerchip wird ein in Glas eingeklebter LiNbO_3 -Chip (*AdvaCard*) mit einer Titan/Gold-IDT-Struktur verwendet, wie er in Abbildung 2.9b zu sehen ist. Zur Hybridisierung wird die

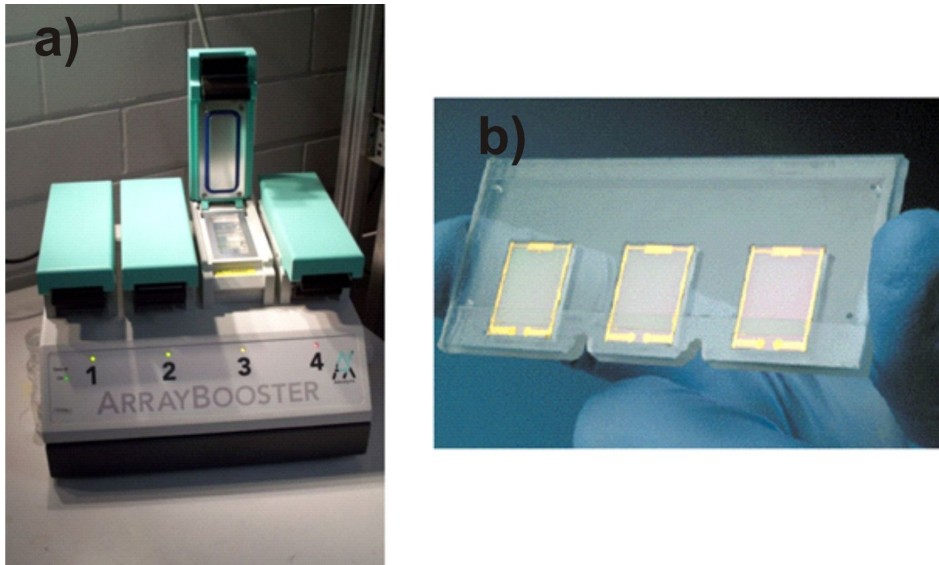


Abbildung 2.9: Hybridisierungssystem *ArrayBooster* (a) und dazugehörige Mischerkarte *AdvaCard* mit drei eingeklebten, strukturierten LiNbO_3 -Chips (b) [21]

AdvaCard mit der strukturierten Seite auf den mit komplementären Nukleinsäuresequenzen gespotteten Slide gelegt. Zwischen Slide und Mischerkarte werden $42 \mu\text{l}$ der zu untersuchende Lösung pipettiert; diese besteht aus der fluoreszenzmarkierten Ziel-DNA und einem Hybridisierungspuffer (*Advahyb AT100*). Die Lösung wird anschließend für mehrere Stunden bei einer Temperatur von 42° inkubiert. Bei dieser Temperatur werden sowohl die Sonden- als auch die Ziel-DNA denaturiert, und die markierte Ziel-DNA kann sich auf der Grundlage der komplementären Basenpaarung an die Sonden-DNA binden. Anschließend wird der gespottete Slide aus dem Array Booster entfernt, in mehreren Schritten gewaschen, um nicht gebundene markierte DNA-Proben zu entfernen, und getrocknet. Mit Hilfe eines Fluoreszenzscanners werden die inkubierten Slides ausgelesen und die Sonden-Punkte, an denen sich eine Ziel-DNA gebunden hat, festgestellt. In Abbildung 2.10 sind zwei mit Oligonucleotiden und PCR-Produkten inkubierte Test-Slides gezeigt, je einmal akustisch gemischt und einmal stationär. Ohne Agitation wird die Signalstärke durch der Anzahl der Ziel-Moleküle innerhalb des Diffusionsradius um den Punktbereich limitiert. Für Oligonucleotide (Länge 6 nm) beträgt die Diffusionszeit für einen Millimeter bei Raumtemperatur etwa 100 min. Für PCR Produkte (Länge 100 nm) steigt die Diffusionszeit sogar auf 30 h an. Durch Applikation eines OFW-getriebener Durchmischung ist

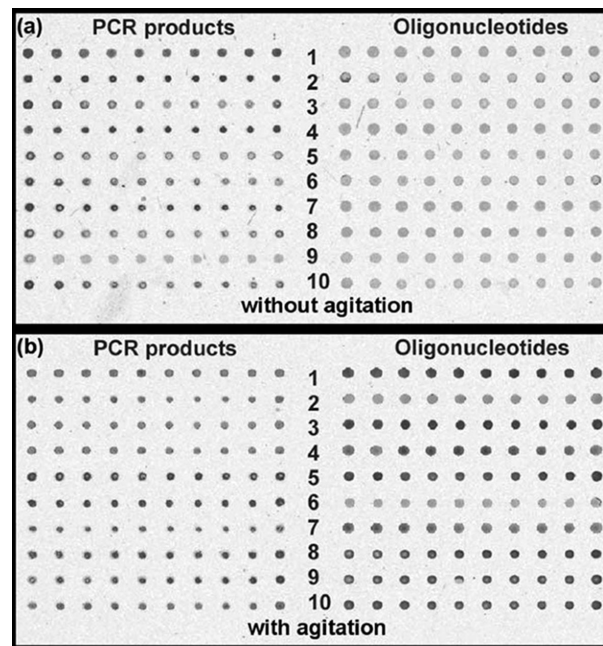


Abbildung 2.10: Gespottete Slides nach dem Hybridisierungsprozess in einem Array Booster ohne (b) und mit (a) Oberflächenwellenagitation, aus [101]

die Anzahl der zum Spot komplementären Moleküle nicht mehr auf den Diffusionsradius und somit die unmittelbare Nähe zum Spot limitiert, mehr Ziel-Moleküle können sich an die Sonde binden. Die mittlere Intensität der Spotsignale ist für Oligonucleotide nach einer Inkubationszeit von 72 h mit Agitation um einen Faktor 16 stärker und deutlich homogener als ohne Agitation, für PCR-Produkte verbessert sich die Intensität um das Dreifache [2, 101].

Die hier genannten Lab-on-a-Chip-Technologien basieren alle auf piezoelektrischen Einkristallen (meist LiNbO_3). Diese Einkristalle sind ein großer Kostenfaktor für die Herstellung dieser Technologie und erfordern zusätzliche aufwändige Herstellungsprozeduren wie hier u.a. das Einkleben des LiNbO_3 -Kristalls in das Glas-Substrat der *AdvaCard*. Zur Kostenreduzierung ist es also sinnvoll, den Einkristall durch ein piezoelektrisches Dünnschichtsystem, welches sich direkt auf dem Glas-Substrat befindet, zu ersetzen. Aufgrund ähnlicher piezoelektrischer Eigenschaften zum Beispiel hinsichtlich des Kopplungskoeffizienten eignet sich dafür Zinkoxid, das mit PVD-Herstellungsverfahren als dünne Schicht auf unterschiedlichen Substraten herzustellen ist [31].

2.4 ZINKOXID

Zinkoxid ist ein bedeutender II-VI-Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke von 3,2 bis 3,4 eV (bei Raumtemperatur) und gehört somit zu den Halbleitermaterialien mit großer Bandlücke. Dabei bilden die unbesetzten 4s Orbitale des Zn^{2+} das untere Leitungsband und die besetzten 2p Orbitale des O^{2-} das obere Valenzband aus. Der Halbleiter kristallisiert in einer hexagonalen Wurtzitstruktur. Sie setzt sich aus zwei hexagonal dichtesten Gittern aus Zn^{2+} - beziehungsweise O^{2-} -Ionen entlang der c-Achse zusammen, die ineinander verschachtelt sind. Dabei ist jedes Ion mit vier Ionen des jeweils anderen Elements tetraedrisch koordiniert, was schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Die Gitterkonstanten betragen bei Raumtemperatur $a_0 = 0,325 \text{ nm}$ und $c_0 = 0,521 \text{ nm}$. Der Netzebenenabstand entlang der c-Achse beträgt $0,2814 \text{ nm}$. Desweiteren

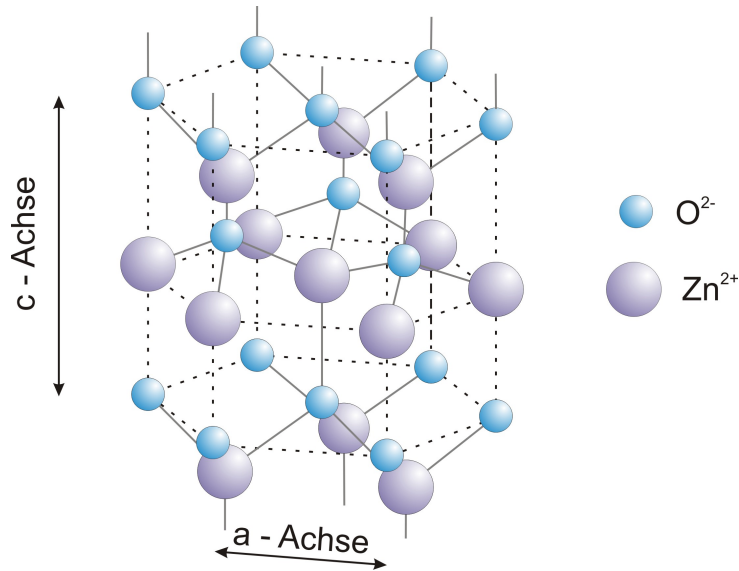


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer Zinkoxid- Einheitszelle

besitzt ZnO eine Dichte von $5,606 \text{ g cm}^{-3}$, einen Schmelzpunkt bei etwa 1975°C und ist piezoelektrisch. Zudem ist ZnO auch biokompatibel und kann somit ohne zusätzliche Schutzschicht für biomedizinische Anwendungen verwendet werden.

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften einer hexagonalen Gitterstruktur lassen sich nach Schaumburg [85] die Matrizen der Gleichungen 2.4 und 2.10 folgendermaßen darstellen:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{21}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{31}^E & S_{32}^E & S_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{55}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}^E \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & p_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{15} & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Das piezoelektrische Verhalten des Materials wird dabei durch die Matrix p_{ij} beschrieben. Hierbei steht p_{15} für den Fall, bei dem ein elektrisches Feld senkrecht zur c-Achse vorliegt (Scherungseffekte). Liegt hingegen ein elektrisches Feld in Richtung der c-Achse an und es erfolgt eine Längenänderung im Kristallgitter senkrecht zur c-Achse, so ist dieser Zusammenhang durch p_{31} gegeben. Liegen sowohl das elektrische Feld als auch die Längenänderung in Richtung der c-Achse, so beschreibt p_{33} diese Abhängigkeit. Mit den drei Koeffizienten p_{15} , p_{31} und p_{33} lässt sich daher jede auftretende geometrische Änderung eines Körpers mit hexagonalem Gitter unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes beschreiben. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass für die Verwendung in SAW-Bauelementen eine Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zur Oberfläche notwendig ist [31].

Kapitel 3

Herstellungsverfahren für Zinkoxid

Zur Herstellung dünner Zinkoxidschichten eignen sich eine Vielzahl von Herstellungsmethoden. Eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren ist in [65, 35] gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die gepulste Laserdeposition und das nasschemische SolGel Verfahren getestet. Beide Verfahren erfordern eine Temperaturbeanspruchung des Substrats von über 400°C während oder nach dem Depositionsprozess und sind somit nicht für die Verwendung von Glas-Substraten geeignet. Daher sei hier nur auf die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen verwiesen [97, 96].

Zur Herstellung von ZnO-Schichten auf Glas-Substraten erwies sich das HF-Magnetron-Sputtern als geeignet, da sich auch ohne zusätzliches Heizen des Substrats polykristallines Zinkoxid herstellen lässt. Im Folgenden soll dieses Verfahren näher beschrieben werden.

3.1 DER SPUTTERPROZESS

Die Festkörperzerstäubung (Kathodenzerstäubung, Sputtern) ist ein Abtragen der Oberfläche eines Festkörpers durch energiereiche Teilchen, meist Ionen. Beim Sputterprozess werden Ionen eines Entladungsplasmas (typischerweise Argon) auf das abzuscheidende Material (Target) beschleunigt. Besitzt ein signifikanter Teil des einfallenden Teilchenstrahls eine Energie, die grösser ist als die Summe aus Sublimationsenergie und Austrittsenergie des abzuscheidenden Materials, wird dieses daraufhin zerstäubt und kondensiert auf einem targetnahen Substrat. Eine Schicht beginnt zu wachsen. Diese PVD (Physical Vapour Deposition) Methode ist in der modernen Dünnschichttechnologie weit verbreitet, da sich eine Vielzahl von Schichtsystemen unterschiedlicher Materialien herstellen lässt.

Die Kathodenzerstäubung lässt sich in das inerte (passive) und in das reaktive Sputtern unterteilen. Beim passiven Sputtern wird als Sputtergas ein Edelgas (meist Argon) verwendet, wobei sich hochreine Schichten herstellen lassen, deren Stöchiometrie mit der Zusammensetzung des

Targets übereinstimmt. Beim reaktiven Sputtern wird zusätzlich zum Edelgas noch ein weiteres reaktives Gas (zum Beispiel Sauerstoff) in die Kammer eingelassen, welches sich mit dem zerstäubten Targetmaterial verbindet. Weiter unterscheidet man das Gleichstrom (DC-) Sputtern und das Hochfrequenz (HF)-Sputtern; zur Herstellung von leitfähigen Schichten wird meist das DC-Sputtern verwendet.

3.1.1 Der DC Sputterprozess

In Abbildung 3.1 ist die schematische Darstellung eines DC-Sputterprozesses in einer planaren Plattenanordnung gezeigt. An das Target (Kathode) wird ein negatives Potential angelegt. In der Crooke'schen Zone (Kathodendunkelraum) liegt der größte Teil des Potentialgefälles. Dort werden die Ar^+ Ionen, welche schon statistisch vorhanden sind, mit einigen 100 V bis zu einigen kV [22] zur Kathode hin beschleunigt und tragen dort zum einen Material ab und erzeugen zum anderen Sekundärelektronen, welche wiederum eine Ionisation des Sputtergases bewirken. Eine geerdete Abschirmung verhindert, dass von Zuleitungen oder von der Rückseite der Kathode Material abgesputtert wird. Ab einer Durchschlagsspannung U_D , welche abhängig vom Druck p des Gases und dem Elektrodenabstand d ist, tritt eine selbständige anormale Glimmentladung auf. U_D lässt sich mit Hilfe der Paschen-Formel bestimmen:

$$U_D = B \frac{pd}{\ln pd + \ln \frac{A}{\ln(1+\gamma^{-1})}}, \quad (3.1)$$

wobei A und B materialabhängige Konstanten und γ der 2. Townsend-Koeffizient sind. Anschaulich nehmen mit steigendem Druck die Ionisierungswahrscheinlichkeit und damit die Anzahl der Ionen und die Leitfähigkeit des Gases zu; die Durchschlagsspannung sinkt. Bei kleinen $p \cdot d$ Werten durchläuft die Durchschlagsspannung ein Minimum. Wird der Druck p oder der Elektrodenabstand d weiter vergrößert, nimmt die relative freie Weglänge der Teilchen ab, was wiederum zu einem Anstieg von U_D führt. In Bild 3.2 ist die Durchschlagsspannung für verschiedene Gase in Abhängigkeit von $p \cdot d$ dargestellt. Um die Ionisierungsrate der ausgetretenen Sekundärelektronen weiter zu erhöhen, wird beim Magnetronsputtern unter dem Target ein starkes Magnetfeld erzeugt, welches die Elektronen auf Zykloidenbahnen gefangen hält. Dadurch wird die Verweildauer dieser verlängert und die Zahl der Stöße pro Elektron nimmt zu. Die Elektronendichte ist an der Stelle an der das Magnetfeld parallel zur Target-Oberfläche liegt am höchsten. In diesem Bereich findet auf dem Target ein stärkerer Materialabtrag statt. Die effektiv höhere Ionisierungsausbeute der Elektronen führt zu einer Erhöhung der Edelgasionendichte und somit auch der Sputterrate. Da mehr Target-Material zerstäubt wird, führt dies zu deutlich höheren Beschichtungsraten bei gleichem Prozessdruck. Bei gleicher Wachstumsrate lässt sich der Prozessdruck um bis zu Einhundert mal geringer realisieren als beim herkömmlichen Sputtern [41].

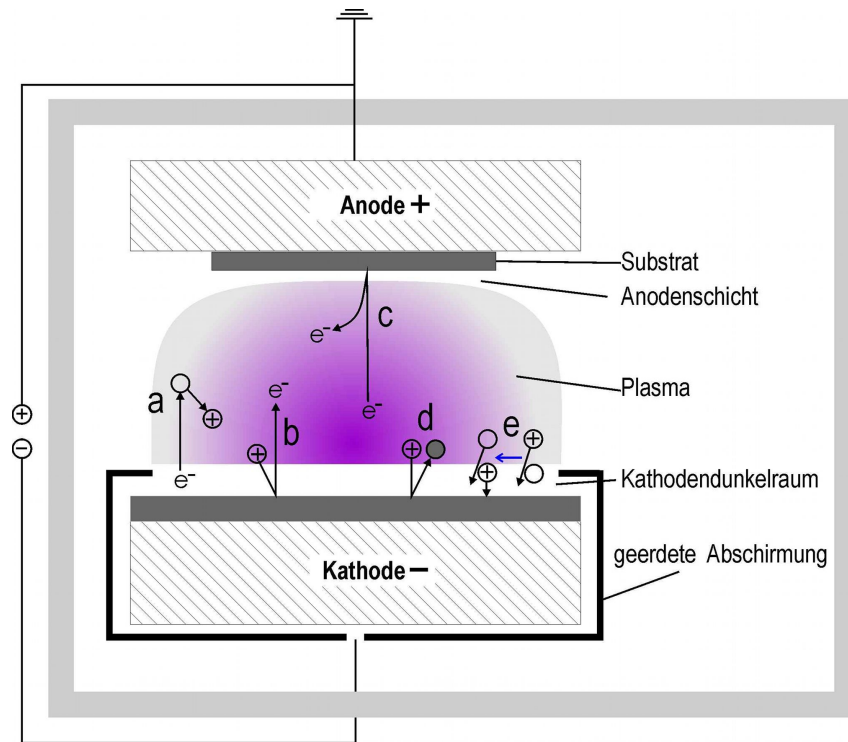


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer planaren DC-Sputterdiode: **a** Ionisation durch Elektronenstoss, **b** ioneninduzierte Elektronenemission am Target, **c** elektroneninduzierte Sekundäremission am Substrat, **d** Sputtern durch Ionenstoss, **e** Umladungsprozeß (schnelles Ar + langsames Ar-Ion → schnelles Ar-Ion + langsames Ar). Nach [26]

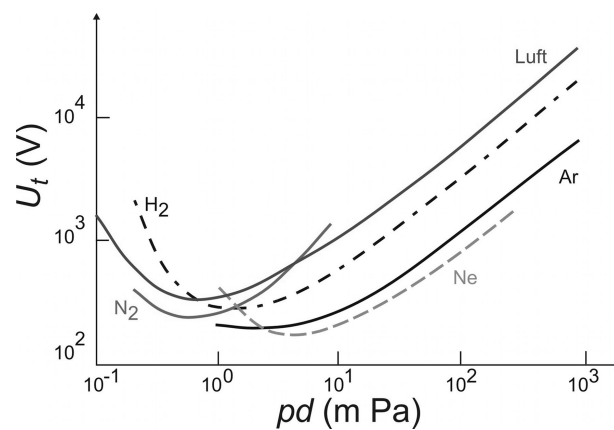


Abbildung 3.2: Paschen-Kurven für verschiedene Gase. Die Zündspannung wird als Funktion des Produktes aus Elektrodenabstand und Gasdruck angegeben [1]

Die daraus resultierende geringere Teilchendichte führt dazu, dass auf dem Weg zum Substrat weniger Streuprozessen des gesputterten Materials mit dem Restgas stattfinden. Die auf dem Substrat auftreffenden Teilchen besitzen demnach eine höhere kinetische Energie, was zu einer dichteren (weniger porösen) Schicht führt. Da die Ladung an der Kathode immer abgeleitet werden muss, eignet sich der DC-Sputterprozess nur für leitfähige Materialien wie zum Beispiel reine Metalle. Verwendet man ein isolierendes Material als Kathode, kommt es aufgrund des Beschusses mit Ar^+ -Ionen zu einer Oberflächenladung am Target, welche die negative Spannung abschirmt. Der Sputterprozess käme also zum Erliegen.

3.1.2 Der HF- Sputterprozess

Bei isolierenden Materialien lässt sich die positive Aufladung des Targets unterbinden, indem man anstelle einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung an die Elektroden anlegt. Bei der Industriestandardfrequenz von 13,56 MHz liegt die Spannung einer Polarität jeweils nur einen Bruchteil einer Mikrosekunde an den Elektroden an. In der negativen Halbwelle werden die Ar^+ -Ionen auf das Target beschleunigt und schlagen dort Teilchen heraus. In der positiven Halbwelle werden die Elektronen auf das Target beschleunigt, die wiederum eine Neutralisierung der Oberflächenladung bewirken bzw. das Target negativ aufladen.

Die Anode und die Kammerwand liegen auf dem gleichen Potential. Daher ist deren Potentialdifferenz gegenüber dem Plasma kleiner als die der Kathode und die Ionen werden nur zum Target und nicht zum Substrat wandern. Ausserdem können die schwereren Ionen aufgrund ihres deutlich geringeren Ladung-zu-Masse-Verhältnisses ab einer Frequenz im Bereich von einigen 10 Hz dem Wechselfeld nicht mehr folgen. In instationären hochfrequenten Feldern treten nur Wand- und Rekombinationsverluste auf, wodurch der Teilchenverlust wesentlich geringer ist, als bei einem stationären Feld, bei dem auch aus dem Plasma abfliessende Elektronen und Ionen wieder ersetzt werden müssen. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas ist also eine geringere Leistung von Nöten.

Legt man eine hochfrequente Wechselspannung $\hat{u} \cos(\omega t)$ zwischen zwei Elektroden im Abstand d an, gehorchen die sich zwischen den Platten befindenden Elektronen der Bewegungsgleichung:

$$m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e \cdot \vec{E}(t) - m_e \nu_{ej} \vec{v}_e \quad (3.2)$$

wobei ν_{ej} die mittlere Stossfrequenz des Elektrons mit dem Atom bzw. mit dem Ion ist. Die Wirkung des elektrischen Feldes ist gegenüber einer Niederfrequenz- oder Gleichstromentladung bei der $\omega \ll \nu_{ej}$ um den Faktor

$$\gamma = \sqrt{\frac{\nu_{ej}^2}{(\nu_{ej}^2 + \omega^2)}} \quad (3.3)$$

reduziert. Dadurch lässt sich die effektive Spannung als $u_e = \hat{u}\gamma$ definieren, für die dann wiederum das Paschen-Gesetz gilt. Genaue Angaben der Durchbruch-Spannung sind aus verschiedenen Gründen nur schwer möglich, da die freie Weglänge und Amplitude der Elektronenbewegung typischerweise in der selben Größenordnung liegen wie die Anlagenabmessungen. Durch die Verwendung eines Magnetrons, welches genau wie beim DC-Sputtern eine Verbesserung der Sputterrate bewirkt, werden die Plasmaparameter zusätzlich beeinflusst.

3.1.3 Das reaktive Sputtern

Eine weitere Form ist das reaktive Sputtern. Hierbei besteht das Target typischerweise nur aus den metallischen Komponenten der herzustellenden Schicht, weshalb es auch hauptsächlich in Verbindung mit dem DC-Sputterprozess verwendet wird. Die übrigen Schichtkomponenten stammen aus der Gasphase und werden dem Sputtergas beigemischt. Dadurch lassen sich eine Vielzahl komplexer Verbindungen wie zum Beispiel Karbide (unter anderem durch Zugabe von Kohlenmonoxid oder Acetylen), Nitride (durch Zugabe von Stickstoff) oder Oxide (durch Zugabe von Sauerstoff) herstellen. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Reaktionen des reaktiven Gases mit den gesputterten Teilchen der entstehenden Schicht oder dem Target ist dieser Sputterprozess nicht stabil. All diese Prozesse beeinflussen im hohen Maße die Sputterrate. Auch müssen weitere Phänomene wie die “Targetvergiftung” berücksichtigt werden, bei der das reaktive Gas die Targetoberfläche passiviert.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich das nicht-reaktive HF-Magnetron-Sputtern verwendet, weshalb diese zusätzlichen Effekte nicht zum Tragen kommen.

3.2 WACHSTUMSMODELL FÜR GESPUTTERTE SCHICHTEN

Das Schichtwachstum während eines Sputterprozesses wird durch die gewählten Prozessbedingungen und die spezifischen Eigenschaften des Materials, wie zum Beispiel dessen Schmelzpunkt beeinflusst. Thornton entwickelte 1973 das auf ein Modell von Movchan und Demchihin [61] basierende Strukturzonenmodell, welches gut das Wachstum von Metallschichten beschreibt [87, 86]. Dieses Modell wurde von Kluth auf Aluminium dotierte ZnO-Schichten erweitert [45], welches wiederum auf undotierte Schichten übertragen werden kann.

3.2.1 Allgemeine Betrachtung

Das Schichtwachstum beim Sputterprozess wird durch die physikalischen Vorgänge auf der Oberfläche und einige Monolagen dahinter bestimmt (die Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen folgt dabei einer breiten Verteilung mit einem Maximum typischerweise zwischen 1 und 10 eV [41, 80]). Die durch den Potentialabfall beschleunigten Argonionen treffen auf das Targetmaterial (Kathode) und geben dort ihre Energie in Stoßkaskaden ab. Durch die hohe lokal eingebrachte Energie wird Material aus dem Target herausgelöst und gelangt aufgrund seiner Energie von einigen Elektronenvolt durch das Plasmavolumen zur Substratoberfläche. Durch Stöße im Plasma verlieren die zerstäubten Teilchen einen Teil der Energie und treffen so am Substrat mit einer Energie- und Winkelverteilung auf. Dort geben sie den Rest ihrer kinetischen Energie an das Substrat und die darauf wachsende Schicht ab und adsorbieren an der Oberfläche. Besitzen diese eine ausreichender Restenergie, können sich die Adatome auf der Oberfläche bewegen, bis sie thermisch desorbiert oder rückgesputtert werden. Ist ein Teilchen im Gitter eingebaut, kann es seine Position daraufhin nur noch durch eine höhere Aktivierungsenergie verändern, zum Beispiel mittels Volumendiffusion.

Die erste Phase des Schichtwachstums beginnt mit der sogenannten Nukleation. Unter Adsorption von Monomeren oder Atomen werden kleine Keime gebildet. Dominiert die Oberflächendiffusion, kommt es zum zweiten Schritt, dem so genannten Inselwachstum (bei sehr hoher Oberflächendiffusion kommt es zu einem Lagenwachstum). Durch Adsorption weiterer Monomere oder Atome wachsen die Keime weiter. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Inseln parallel zur Oberfläche meist grösser ist, kommt es dann zur dritten Phase, der Koaleszens. Einzelne Inseln berühren sich und werden zu grösseren vereint. Es entstehen Körner mit einer kristallinen Struktur.

Treffen weitere Targetmoleküle auf das Substrat, kann es nun zu einer sogenannten Abschattung kommen. Darunter wird ein rein geometrischer Einfluss der Oberflächenstruktur verstanden, bei der aus der Oberfläche herausragende Strukturen ihre Umgebung von den auftreffenden Teilchen abschirmen, wodurch Hohlräume in der Schicht entstehen können. Hochenergetische Teilchen,

wie Sauerstoffionen oder vom Target reflektierte, neutralisierte Argonatome, können die aufwachsende Schicht durch Implantation schädigen und so Defekte in der Schicht hervorrufen. Mit steigendem Prozessdruck weisen sowohl die Argonionen als auch die zerstäubten Targetatome eine geringere mittlere kinetische Energie auf, da die eingebrachte Sputterleistung aufgrund der steigenden Teilchendichte im Mittel auf mehr Ar-Ionen verteilt wird. Diese können daher nur Teilchen mit ebenfalls vergleichsweise niedrigerer mittlerer Energie aus dem Targetmaterial herauslösen. Aufgrund der höheren Teilchendichte finden auch mehr Stöße der zerstäubten Moleküle im Plasmavolumen statt, was zu einem stärkeren Abbremsen dieser Teilchen führt. Der Energieeintrag pro Teilchen, die auf das Substrat treffen, wird somit verringert. Durch die steigende Anzahl von Stößen gelangen die Teilchen auch vermehrt unter einem flachen Winkel auf das Substrat, was zu einer höheren Oberflächenrauigkeit, und somit zu einem verstärkten Abschattungseffekt führen kann [88].

Ein niedriger Prozessdruck bewirkt dagegen eine grössere mittlere freie Weglänge der gesputterten Teilchen, was einen höheren Energieeintrag pro Teilchen auf die wachsende Schicht bewirken kann. Dieser Energieeintrag bewirkt eine Reorganisation der Schicht. Die erhöhte Oberflächendiffusion, die auch durch eine erhöhte Substrattemperatur erreicht werden kann, sorgt dafür, dass die auftreffenden Teilchen einen stark gebundenen Adsorptionsplatz erreichen und somit passend in das Kristallgitter eingebaut werden. Geringer gebundene Teilchen besitzen eine höhere Desorptionswahrscheinlichkeit. Es entstehen kompaktere, kristalline Schichten, bei denen die Abschattung nur eine vergleichsweise geringe Rolle spielt.

3.2.2 Struktur-Zonen-Modell für gesputterte Metallfilme

Die aus den vorgestellten Prozessen resultierenden Einflüsse der Depositionsbedingungen auf das Wachstum von gesputterten Metallen in Form von Mikrostruktur und Schichtmorphologie sind in einem Struktur-Zonen-Modell von Thornton zusammengefasst [86]. Dieses Modell beschreibt das Schichtwachstum als Funktion des Prozessdrucks und der, auf die Schmelztemperatur des Metalls normierten, Substrattemperatur. Abb. 3.3 zeigt schematisch die Mikrostruktur der gewachsenen Schichten sowie deren Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom Sputterdruck und der normierten Substrattemperatur T_S/T_M .

Wie dargestellt unterscheidet dieses Modell drei Zonen (1, 2 und 3) unterschiedlicher Struktur. Da der Übergang (engl. Transition) zwischen Zone 1 und Zone 2 meist fließend ist, wird dieser oft als Zone T beschrieben. Die Morphologie der verschiedenen Zonen unterscheidet sich wie folgt:

- Zone 1: Diese Zone bildet sich bei niedrigen Temperaturen und hohen Prozessdrücken aus. Hier reicht die Oberflächendiffusion nicht aus, um abgeschattete Bereiche auszugleichen.

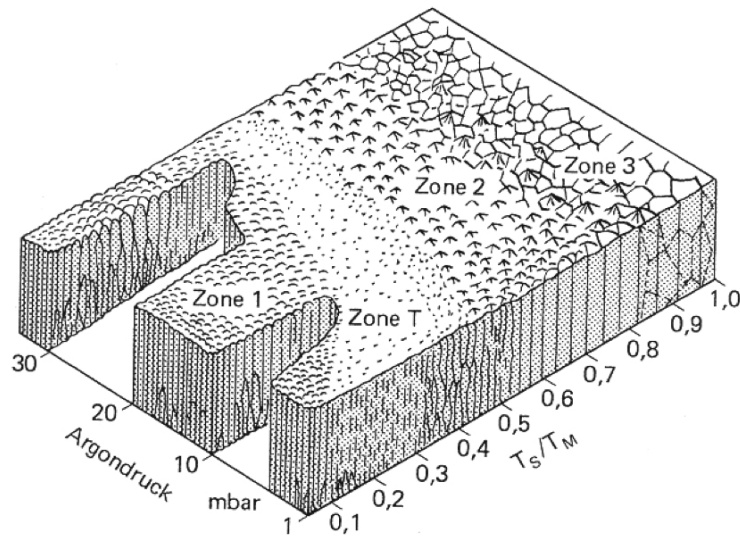


Abbildung 3.3: Struktur-Zonen-Modell für gesputterte Metallschichten nach Thornton [86].

An den Keimstellen entstehen nadelförmige Kristallite, welche sich durch den Einfang weiterer Adatome vergrößern können. Die entstehende Schicht wächst porös, hat eine geringe Haftfestigkeit und besitzt eine hohe Verspannung. Diese wird hauptsächlich durch statistisch vorhandene hochenergetische Teilchen verursacht, die in die Schicht eindringen (subplantieren), dort eingebaut werden können und Defekte verursachen. An diesen Stellen wird die Dichte der Schicht erhöht.

- Zone T: Hier nimmt die Oberflächenbeweglichkeit zu und die adsorbierten Atome können die Wirkung der Abschattung zum Teil ausgleichen. Es entsteht eine dichtere, faserförmige Struktur. Diese Zone wird manchmal auch der ersten Zone zugeschrieben [57].
- Zone 2: In dieser Zone ist die Oberflächendiffusion so weit erhöht, dass Abschattungseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Schicht besitzt eine säulenartige Struktur, deren Säulendurchmesser mit höherer Substrattemperatur zunehmen. Es entsteht eine dichtere Schicht, deren Haftfestigkeit deutlich zunimmt. Die Rauigkeit nimmt aufgrund der höheren Oberflächendiffusion im Vergleich zu Zone 1 ab.
- Zone 3: Diese Zone ist neben der hohen Oberflächendiffusion auch noch durch eine verstärkte Volumendiffusion geprägt. Dies hat zur Folge, dass ein rekristallisiertes Gefüge hoher Dichte entsteht. Die Schicht besitzt die höchste Dichte und nahezu Bulkigenschaften.

Abbildung 3.3 zeigt im Wesentlichen, dass höhere Substrattemperaturen den Übergangsdruck zwischen zwei Zonen zu höheren Werten verschieben. Bei hohen Temperaturen reicht die thermische Anregung aus, um Diffusionsprozesse anzuregen. Der Einfluß des Prozessdrucks entspricht dem in vorherigen Kapitel 3.2 beschriebenen.

3.2.3 Modifiziertes Struktur-Zonen-Modell für gesputterte Metalloxide

Obwohl das Wachstum von Metalloxiden umfassend untersucht wurde, lässt sich kein einheitliches Modell finden [6]. Dieses liegt darin begründet, dass im Gegensatz zu Metallen die Bildungsenthalpie des Oxids zum Tragen kommt. Diese hängt nicht nur vom metallischen Element, sondern auch von dessen Oxidationszustand ab. Auch unterscheiden sich die Auswirkungen des Energieeintrages durch hochenergetischen Teilchenbeschuss. Im Gegensatz zu Metallen liegt die Schmelztemperatur bei Metalloxiden bei sehr hohen Werten. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie und der Aktivierungsenergie für Oberflächen- und Volumendiffusionsprozesse besteht, welche das Schichtwachstum in grossem Maße beeinflussen, hat die Substrattemperatur hier einen geringeren Einfluss auf das Schichtwachstum als bei Metallschichten. Daher bestimmt hauptsächlich der Energieeintrag durch den auftreffenden Teilchenstrom das Schichtwachstum. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Modelle, die die Entstehung einer kristallinen Textur beschreiben, wurde von Rauschenbach und Gerlach gegeben [6]. In diesen erfolgt eine Verringerung von Oberflächenenergie und Verspannung der wachsenden Schicht durch Effekte wie präferentielles Sputtern oder Plasmaätzen.

3.2.4 Modifiziertes Struktur-Zonen-Modell für gesputtertes Zinkoxid

Kluth et al. wenden zur Herstellung von Aluminium-dotiertem ZnO ein modifiziertes Thornton-Modell an. Dieses Modell lässt sich jedoch ohne wesentliche Änderungen auch auf das Wachstum undotierter ZnO-Schichten anwenden.

Da die Substrattemperatur hier einen geringeren Einfluss auf das Schichtwachstum hat als der Depositionsdruck, wurde in diesem Modell ein besonderes Augenmerk auf den Prozessdruck gelegt. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von ZnO existiert in diesem Modell keine Zone 3, da Rekristallisation erst bei deutlich höheren Substrattemperaturen auftritt, die mit herkömmlichen Substratheizern nicht erreicht werden können. Die Grundidee des Thorntonmodells trifft aber auch hier zu: eine Erhöhung der Substrattemperatur oder eine Verringerung des Prozessdrucks führt zu einer dichteren und glatteren Schicht. Zone 1 und Zone 2 beschreiben die Schichten in gleichem Maße wie das Thornton-Modell; die Übergangszone T wurde hier nicht zugeteilt. In allen Zonen zeigt das von Kluth et al. untersuchte ZnO ein ausgeprägtes c-Achsen-orientiertes Wachstum. Die Bruchkante von Schicht 3.4 a zeigt eine kolumnare Struktur mit einer rauen

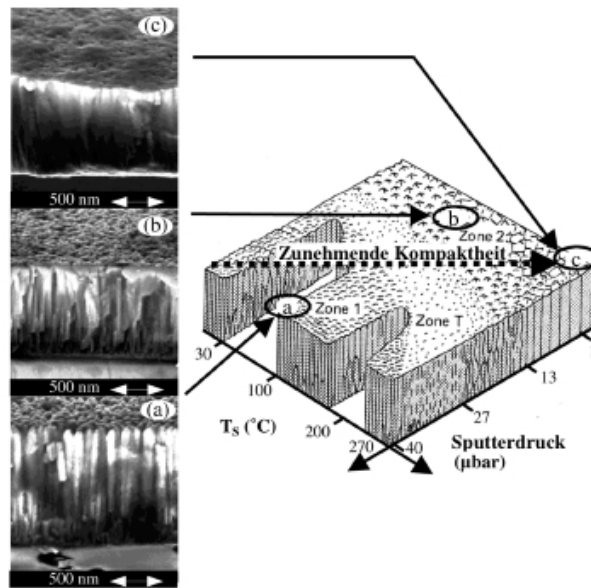


Abbildung 3.4: Von Kluth et al. [45] modifiziertes Thornton-Modell für gesputterte Al:ZnO-Schichten. Eine zunehmende Substrattemperatur führt wie eine Verringerung des Prozessdrucks zu einer dichteren und glatteren Schicht. Zone 3 tritt in diesem Modell nicht auf.

Oberfläche. In diesem Parameterraum beherrscht der Abschattungseffekt das Schichtwachstum. Schicht 3.4 b und 3.4 c zeigen dagegen eine deutlich kompaktere Struktur mit einer reduzierten Oberflächenrauigkeit. Das weist darauf hin, dass das Wachstum in dieser Region durch Diffusion bestimmt ist.

Viele Aspekte des Sputterverfahrens, unter anderem der Einfluss des Prozessgases und der HF-Leistung werden in diesem modifizierten Modell nicht berücksichtigt. In dieser Arbeit wird daher ein besonderes Augenmerk auf diese hier nicht erwähnten Parameter gelegt.

Kapitel 4

Analysemethoden

Im folgenden wird auf die verschiedenen Analysemethoden, die im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend zum Einsatz kamen, eingegangen.

4.1 PLASMADIAGNOSTIK

Um zu gewährleisten, dass der Sputterprozess zu Schichtabscheidung reproduzierbar ist, müssen die relevanten Eigenschaften des Plasmas bekannt sein. Vor Allem zur genauen Beschreibung der Schichtbildung muss der Einfluss der Prozessparameter auf das Plasma berücksichtigt werden. Eine Variation dieser Parameter resultiert auch immer in einer Änderung der Plasmazustände. Zur Untersuchung dieser Zustände werden meist Verfahren (Quadrupole Mass Spectrometry, Langmuir, Optical Emission Spectroscopy) angewandt, welche auf einer elektrischen oder optischen Methode basieren. Eine experimentell gut geeignete Methode für diese Art der Plasmadiagnostik wurde in den zwanziger Jahren von Langmuir und Mott Smith vorgestellt und basiert auf der Messung der U-I Charakteristik der Plasmaentladung durch das Einbringen einer elektrischen Sonde [59]. Über diese Kennlinie lassen sich Aussagen zum Verhalten der Gesamtheit aller Ladungsträger treffen. Die Elektrode liefert weiterhin Daten wie die lokale Dichte der Ladungsträger, deren Energieverteilung, die Debye- Abschirmlänge sowie über das lokale elektrische Potential. Um das Plasma möglichst wenig durch die Sonde zu beeinflussen, wird meist ein kleiner Draht verwendet, welcher von der Umgebung isoliert in das Plasma eingebracht wird. Variiert man nun eine Spannung Φ_{extern} zwischen Sonde und Kammerwand und trägt diese gegen den gemessenen Sondenstrom auf, erhält man die sogenannte Langmuir-Kennlinie:

$$I = A_s \cdot e \cdot n_i \left(c_i - \frac{\langle v_e \rangle}{4} \cdot e^{\frac{\Phi_P - \Phi_{extern}}{kT_e}} \right) \quad (4.1)$$

In diesem Ausdruck stehen A_s für die Oberfläche der verwendeten Sonde, n_i und c_i für die Dichte und Schallgeschwindigkeit der Ionen im Plasma. Desweiteren gehen in die Langmuir-

kennlinie die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen $\langle v_e \rangle$ und das Plasmapotential Φ_P ein. Der typische Verlauf einer Langmuirkennlinie wird in Abbildung 4.1 gegeben und weist drei unterschiedliche Bereiche auf. Im Ionensättigungsbereich befindet sich die Sonde auf einem stark negativen Potential bezüglich des Plasmas und es gelangen nur Ionen zur Sonde. Niederenergetische Elektronen werden von der Sonde abgestoßen. Der Nulldurchgang des Stromes bezeichnet das Potential eines isolierten Körpers im Plasma, das so genannte Floatingpotential $\Phi_{Floating}$). Wird die externe Spannung nun weiter erhöht gelangen nach und nach mehr Elektronen zur Sonde und können abgeführt werden, was als Elektronenanlauf bezeichnet wird. Erreicht die Sonde das Plasmapotential Φ_{Plasma} , treffen alle thermischen Elektronen aus dem Plasma die

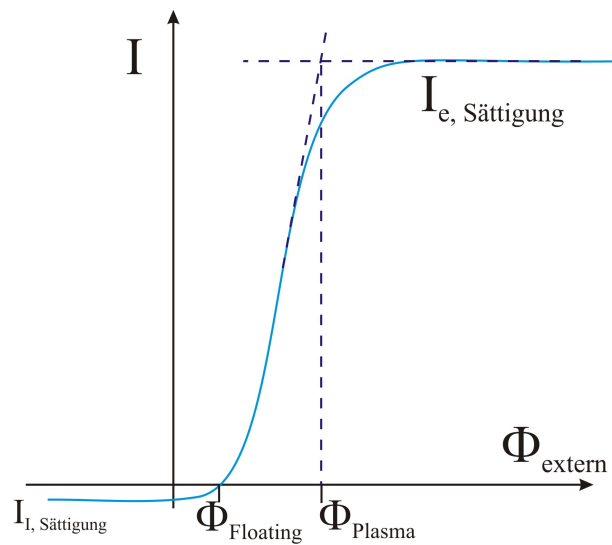


Abbildung 4.1: Schematischer Verlauf einer Langmuir-Kennlinie

Sonde. Ionen werden abgestoßen und der Ionenstrom fällt ab. Da der Ionensättigungsstrom aufgrund der höheren Ionenmasse deutlich geringer ist als der Elektronenstrom, führt eine Erhöhung der externen Spannung zu keiner weiteren Erhöhung des Sondenstroms, was zu einer Sättigung (Elektronensättigung) des Stroms führt. Aus dem genauen Verlauf der Langmuirkennlinie lassen sich die relevanten Plasmacharakteristika berechnen. Für ZnO muss bei diesem Verfahren die Beschichtung der Sonde berücksichtigt werden, da dies hier eine isolierende Wirkung bewirken kann; ebenso muss der Einfluss des Magnetron-Magnetfeldes berücksichtigt werden.

4.2 ANALYSE DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG

Durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung sollen Erkenntnisse über die Auswirkungen der Variation der Prozessparameter auf die Stöchiometrie und die physikalischen Effekte, die während der Beschichtung eine Rolle spielen, gefunden werden. Die hier verwendeten Ionenstrahlverfahren der Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (**R**utherford **B**ackscattering **A**nalysis, RBS) [12] und elastischen Rückstoßspektroskopie (**E**lastic **R**ecoil **D**etection **A**nalysis, ERDA) ergänzen sich hinsichtlich ihrer Anwendungsbereiche. Beide Verfahren erlauben unter anderem eine standard-freie, tiefenaufgelöste Analyse, die Auskunft über die elementare Zusammensetzung gibt.

Die Oberfläche der zu untersuchenden Probe wird hier mit Ionen einer bekannten Energie $E_{\text{Projektil}}$ (typischerweise einige MeV) und der Masse $m_{\text{Projektil}}$ beschossen. Die von den Oberflächenatomen der Masse m_{Ejektill} unter einem festgelegten Winkel θ elastisch gestreuten Ionen werden in einem Detektor ihrer Energie E nach analysiert. Das so erhaltene Ionenstreu-Spektrum besitzt ein Maximum bei dem Wert $E/E_{\text{Projektil}}$, der nach der Theorie der elastischen Streuung dem Massenverhältnis $m_{\text{Ejektill}}/m_{\text{Projektil}}$ entspricht. Eine genauere Darstellung des Energieverlustes ΔE ergibt sich demnach zu:

$$\Delta E = E_{\text{Projektil}} \cdot \frac{4m_{\text{Ejektill}} \cdot m_{\text{Projektil}}}{(m_{\text{Ejektill}} + m_{\text{Projektil}})^2} \cdot \cos^2 \theta \quad (4.2)$$

Eine bestmögliche Massenseparation tritt hiernach bei $\theta = 180^\circ$ in Rückwärtsstreuung (siehe RBS) oder bei $\theta = 0^\circ$ in Vorwärtsstreuung (siehe ERDA) und einer hohen Strahlenergie $E_{\text{Projektil}}$ auf.

4.2.1 Rutherford – Rückstreuungsspektroskopie

Das zu untersuchende Material wird mit Ionen eines leichten Elements (zum Beispiel Wasserstoff oder Helium) im Energiebereich von 0,1 bis 4 MeV beschossen. Die elastische Streuung des Primärions findet in einem Tiefenbereich statt, der abhängig von den Versuchsparametern ist. Auf dem Weg durch die Probe und nach dem Streuprozess bis zum Wiederaustritt verliert das Projektil aufgrund inelastischer Stöße mit Elektronen zusätzlich Energie. Geht man von einem konstanten elektronischen Bremsvermögen aus, ist der Energieverlust des Projektils näherungsweise proportional zur Elektronendichte oberhalb des Streuzentrums. Bei bekannter Elementzusammensetzung und Materialdichte erhält man dadurch Informationen über die Tiefenlage des Streupartners. Ein typisches RBS Spektrum für Zinkoxid auf Silizium ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Nachweisempfindlichkeit für verschiedene Elemente ist durch den Rutherford'schen Streuquerschnitt σ_{RBS} gegeben, in den die Kernladungszahl Z des Streumaterials quadratisch

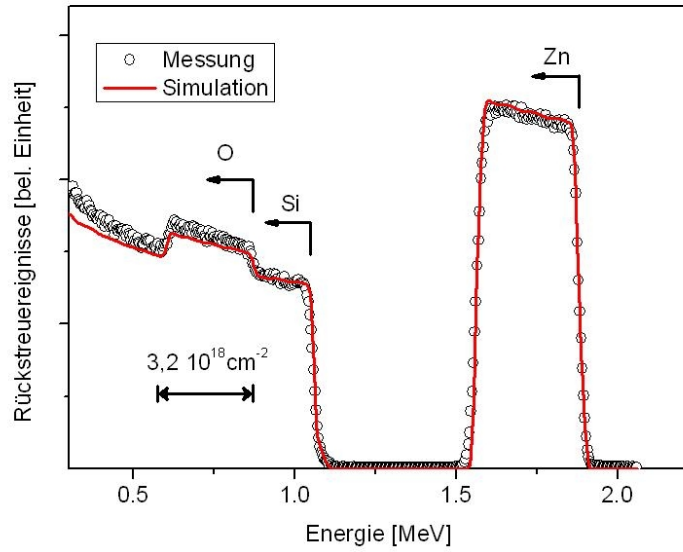


Abbildung 4.2: RBS Spektrum am Beispiel einer ZnO-Schicht auf Silizium

eingeht.

$$\sigma_{RBS} \propto \left(\frac{Z_{\text{Projektil}} \cdot Z_{\text{Ejektil}}}{E_0} \right)^2 \quad (4.3)$$

Daher können leichtere Elemente als das Projektil-Ion, insbesondere Wasserstoff, nicht detektiert werden. Hier ist der Streuquerschnitt zu gering und es kommt neben Mehrfachstreuprozessen zur energetischen Überlagerung der Signale mit denen schwererer Elemente. Für die hier gezeigten Experimente wurde ein einfach geladener ${}^4_2\text{He}^+$ Strahl mit einer Energie E_0 zwischen 1,8 und 2,4 MeV verwendet. Der absolute Strahlstrom betrug am Probeneller üblicherweise 20 – 80 nA. Aus technischen Gründen entsprach der Streuwinkel $\theta = 170^\circ$ (Cornell-Geometrie), unter dem ein Silizium Sperrschichtdetektor positioniert war.

Zur Auswertung der Spektren stehen unterschiedliche Algorithmen, wie zum Beispiel der Computercode *RUMP* [14] oder das Auswerteprogramm *NDF* [8, 37] zur Verfügung. Diese simulieren ausgehend von einem vorgegebenen Schichtsystem das Spektrum, überlagern es mit dem gemessenen und bringen diese durch eine iterative Variation geeigneter Parameter, wie zum Beispiel der Schichtzusammensetzung und der Flächenbelegung, zur Deckung. Mit Hilfe dieser Simulation ist unter Berücksichtigung aller Streueffekte eine quantitative Aussage über den Schichtaufbau und die Tiefenverteilung der Elemente möglich.

Diese zerstörungsfreie Analysemethode eignet sich vor Allem zur Analyse schwererer Elemente. Die zur Charakterisierung oxidischer Materialien entscheidende Sauerstoffstöchiometrie wird im

Allgemeinen durch resonante RBS (RRBS) bestimmt. Hier wird eine Strahlenergie gewählt, bei der neben den oben genannten Streuprozessen auch noch Kernresonanz stattfindet, die zu einer deutlichen Erhöhung des Streuquerschnittes und somit des detektierten Signals führt. Zur Bestimmung des Sauerstoffanteils wird hierfür eine Strahlenergie von 5,65 MeV [51] bei einem zweifach geladenen ${}^4_2\text{He}^{++}$ Strahl verwendet.

4.2.2 Elastische Rückstoss-Spektroskopie

Eine deutlich höhere Sensitivität für leichte Elemente weist die elastische Rückstoss-Spektroskopie (**E**lastic **R**ecoil **D**etecion **A**nalysis, ERDA) auf. Hier werden an Stelle der gestreuten Primärionen die in Vorwärtsrichtung gestreuten Atome aus der Schicht detektiert. Ist im nicht-resonanten Fall die Energie des Primärions kleiner als die Energie des Coulombwalles, so kommt es zu einem elastischen Streuprozess. Da der Energiebetrag des Primärions bei ERDA deutlich höher ist (mehrere MeV) als die kinetische Energie und der Impuls des Vorwärtsgestreuten Teilchens ($E \leq 1$ eV, vor dem Stossereignis), kann letztere vernachlässigt werden. Einfache kinematische Berechnungen geben den vom Streuwinkel θ abhängigen kinematischen Faktor K an, der den Energieübertrag vom Projektil zum Targetatom beschreibt.

$$K \equiv \frac{E_{Ejekt\tilde{il}}}{E_{Projektil}} = \frac{4 \cdot m_{Ejekt\tilde{il}} \cdot m_{Projektil}}{(m_{Ejekt\tilde{il}} + m_{Projektil})^2} \cdot \cos^2 \theta \quad (4.4)$$

Höherenergetische Ionen verbessern den Energieübertrag und entsprechend der $\cos^2 \theta$ Abhängigkeit verringert sich der kinematische Faktor schnell mit steigendem Streuwinkel, weswegen dieser klein gewählt wird. Dadurch wird auch die Detektion gestreuter Primärionen verringert. Der Streuquerschnitt σ_{ERDA} lässt sich analog zum Rutherford'schen Streuquerschnitt analytisch berechnen. Er besitzt die Form:

$$\sigma_{ERDA} \propto \frac{Z_{Projektil} \cdot Z_{Ejekt\tilde{il}} \cdot (m_{Projektil} + m_{Ejekt\tilde{il}})}{E_{Projektil} \cdot E_{Ejekt\tilde{il}}} \quad (4.5)$$

und gibt das Verhältnis der Zahl $N_{Ejekt\tilde{il}}$ der gestreuten Ejektile einer Probe zur Zahl der eingeschossenen Primärionen $N_{Projektil}$ an. Ist der Streuquerschnitt für den Raumwinkel des Detektors $\Omega_{Detektor}$ bekannt, lässt sich durch 4.5 eine absolute Zahl der Atome pro Flächeneinheit bestimmen und damit die atomaren Konzentrationen der unterschiedlichen Elemente in der Probe.

$$N_{Ejekt\tilde{il}} = \sigma_{ERDA} \cdot \Omega_{Detektor} \cdot A \cdot d \cdot N_{Projektil} \quad (4.6)$$

Dabei ist A die Anzahl der Atome pro Raumvolumen und d die Dicke der analysierten Schicht.

Die Nachweisempfindlichkeit ist bei ERDA für leichtere Elemente mit $m_{Ejekt} \ll m_{Projekt}$ nahezu gleich. Mit zunehmender Massen- und Kernladungszahl der zu detektierenden Teilchen wird eine Unterscheidung schwieriger. Zusätzlich überlagern noch vorwärtsgestreute Primärionen das Signal. Für die in diesem Messaufbau verwendeten Goldionen (Ordnungszahl 197) beginnt dieser Effekt ab einer Ordnungszahl von 108 (Silber). Die überlagerten Signale von Elementen höherer Ordnungszahlen können nur noch schwer separiert werden.

Die vorliegenden ERDA - Messungen wurden am *Maier - Leibnitz - Beschleunigerlaboratorium* der LMU und TU München durchgeführt. Zur Erzeugung der Projektile wird ein *Van-de-Graaf* Tandembeschleuniger mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 16 MV verwendet. Der Primärionenstrahl besteht aus 15-fach ionisierten Goldkernen $^{197}_{79}\text{Au}$, welche bei einer Beschleunigungsspannung von 12,5 MV eine Strahlenergie von 200 MeV aufweisen. Der typische Strahlstrom während der Messung betrug 0,7 bis 1,2 nA. Der Einschusswinkel der Primärstrahls lag bei 19° und die aus der Probe herausgeschlagenen Teilchen wurden in einem Winkel von $37,5^\circ$ mit einer Akzeptanz von 10 msr mittels eines zweigeteilten Detektors gemessen.

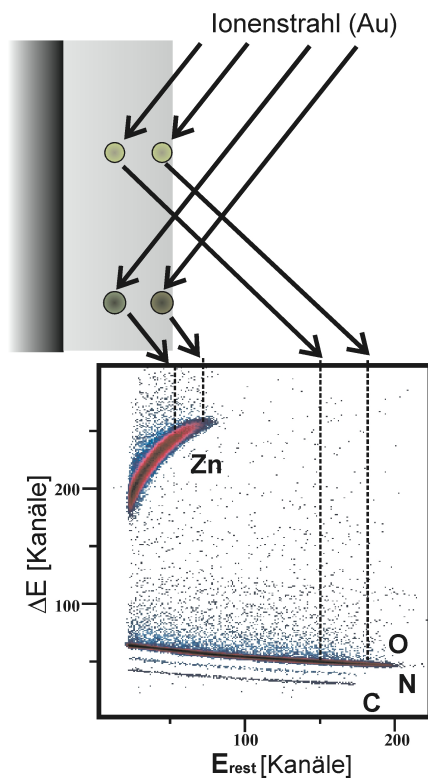


Abbildung 4.3: Schematische Beschreibung einer ERDA-Messung

Um die große Winkelakzeptanz zu korrigieren, wurde für jedes Ejektil zusätzlich eine 3-dimensionale Ortsmessung durchgeführt. Im ersten Teil des Detektors wird der Energieverlust ΔE auf einer definierten Strecke gemessen. Im zweiten Detektorteil wird die Restenergie E_{rest} bestimmt. Aus dem Verhältnisverlauf $\Delta E \cdot E_{rest}^{-1}$ lässt sich die Ordnungszahl der Teilchen bestimmen.

In Abbildung 4.3 ist ein typisches ERDA Spektrum für eine gesputterte ZnO-Schicht dargestellt. Auf der Ordinate wird die Restenergie aufgetragen, auf der Abszisse der Energieverlust. Schwerere Elemente erfahren einen hohen Energieverlust und liefern daher ein auf der Y-Achse zu höheren Kanälen verschobenes Signal. Ejektile, die aus einer tieferen Lage der Schicht stammen, weisen eine niedrigere Restenergie auf und verursachen somit ein Signal, das auf der X-Achse zu kleineren Kanälen verschoben ist. Die Z-Achse gibt die Anzahl der Ereignisse einer $\Delta E - E_{rest}$ Kombination an. Zur Auswertung der gewonnenen Spektren wird das Programm *KonzERD* [9] verwendet. Dieses beginnt mit der Bestimmung der Oberflächenkanäle aller möglichen vorhandenen Targetelemente und daraufhin der Probenzu-

sammensetzung an der Oberfläche. Diese Zusammensetzung wird für ein definiertes Tiefenintervall ($\Delta x = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) als konstant angesehen und der Energieverlust der Projektil- und Ejektile in dieser Tiefe wird berechnet. Mit Hilfe dieser Energieverlustwerte wird die zu den einzelnen Targetelementen gehörige Energie für dieses Tiefenintervall bestimmt. Aus der Anzahl der Ereignisse in der entsprechenden Tiefe lässt sich iterativ die Zusammensetzung bestimmen. Dieses wird bis zur niedrigsten Energie der gemessenen Elementspektren durchgeführt. Oberflächenrauigkeiten können in dieser Methode nicht berücksichtigt werden.

4.2.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wird durch die röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie geboten. Hierbei wird der Photo-Effekt ausgenutzt, der bei bekannter Energie der absorbierten Photonen E_{Photon} , der detektierten kinetischen Energie E_{kin} der ausgelösten Elektronen und der Austrittsarbeit Φ analog zur Formel 4.7 eine Aussage über die Bindungsenergie E_B des bestrahlten Materials liefert:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_B - \Phi \quad (4.7)$$

E_B bezieht sich dabei auf das Energieniveau der Elektronenschale und die chemische Umgebung des emittierten Elektrons. Bei bekanntem Photoionisationsquerschnitt lässt sich bei Kenntnis der Geräteparameter nach Subtraktion des Hintergrundes (Shirley Background) aus den Peakintensitäten auch eine quantitative Zusammensetzung der Schicht bestimmen. Die Informationstiefe ist bei dieser Methode auf die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Materie limitiert, welche typischerweise 1 – 3 nm beträgt. Durch sequentielles Absputtern des Materials lässt sich auch ein Tiefenprofil bis zu 200 nm anfertigen, längeres Sputtern führt zu einer Aufräumung der Probe und somit zu einer Verschlechterung der Tiefenauflösung.

Im Falle von ZnO lässt sich nicht nur eine chemische Zusammensetzung bestimmen, sondern auch zwischen metallischen und oxidisch gebundenen Zinkatomen unterscheiden. Durch eine chemische Verbindung kommt es zu einer Verschiebung der entsprechenden Bindungsenergie, welcher in vielen Fällen bei ausreichender Geräteauflösung einen Rückschluss auf den chemischen Zustand des Materials erlaubt. Betrachtet man zusätzlich die Valenzbandkante des Spektrums, kann eine Aussage über die Leitfähigkeit beziehungsweise über die Bandlücke des Materials getroffen werden. Das verwendete Spektroskop ist ein *Quantum 2000* der Firma *Physical Electronics (PHI)* mit einer Energieauflösung von 0,2 eV; als Röntgenstrahlung wurde die Al K α Strahlung verwendet, die Kalibrierung der Energieskala erfolgte an Gold. Zur Auswertung der gewonnenen Spektren wurde die Software MULTIPAK (*Physical Electronics*) verwendet. Das Gerät verfügt über eine Ionenkanone (Argon 5 keV), deren Sputterrate an einer Ta₂O₅ Referenz

renzprobe kalibriert wurde.

4.3 STRUKTURELLE ANALYSEMETHODE

4.3.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgendiffraktometrie (**X - Ray Diffraction**, XRD) ist eine Standard-Messmethode zur Bestimmung der kristallinen Struktur einer Probe. Dabei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl, dessen Wellenlänge λ der Größenordnung der Gitterebenenabstände d_{hkl} im Kristall entspricht, an einer zu untersuchenden Probe gemäß dem Braggschen Gesetz

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.8)$$

gebeugt und die in einem Glanzwinkel θ resultierende Beugungsintensität der Ordnung n detektiert. Aus deren Lage, Form, Intensität und Breite können zum Beispiel die Gitterebenenabstände, die Größe und Verkipfung von Kristalldomänen oder eventuelle Verspannungen abgeleitet werden. Dazu werden verschiedene Messmodi verwendet, die im Folgenden dargestellt werden.

$\theta - 2\theta$ Scan:

In diesem Betriebsmodus ist die Bewegung der Probe mit der Detektorbewegung gekoppelt. Die Probenoberfläche schließt dabei mit dem einfallenden Röntgenstrahl den Winkel θ ein. Der Detektor befindet sich auf 2θ . Zur Aufnahme eines Beugungsbildes wird nun die Probe um einen Betrag $\Delta\theta$ und der Detektor dementsprechend um den doppelten Winkel $2\Delta\theta$ gedreht. Wird für eine Netzebenenschar, deren Normale mit der Reflexionsebene übereinstimmt, die Bragg Bedingung erfüllt, so erfasst der Detektor die gebeugte Röntgenstrahlung. Aus einer Verschiebung des Peaks zu kleineren oder größeren Winkeln kann mit Hilfe der Gleichung 4.8 die Verspannung des Kristallgitters berechnet werden. Die Intensität des Reflexes gibt Auskunft über den Volumenanteil des dazugehörigen Kristallits.

φ Scan:

Hierbei wird um die Normale der Probenoberfläche in $\Delta\varphi$ gedreht. Der Glanzwinkel θ und 2θ bleiben auf die zu messende Netzebenenschar fixiert. Die Halbwertsbreite des gemessenen Peaks ist ein Maß für die Verdrehung der Kristallite in der Ebene. Im Falle von polykristallinem ZnO gibt es keine bevorzugte Drehrichtung, sodass unabhängig vom Winkel φ eine konstante Intensität des gebeugten Röntgenstrahls zu erwarten ist.

ω Scan (Rocking Kurve):

Bei einem festen Detektorwinkel 2θ wird die Probe bei $\omega = \theta$ um $\Delta\omega$ in beide Drehrichtungen um die ω Achse gedreht. Aus dem so entstehenden Röntgendiffraktogramm kann über die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ eine Aussage über die mittlere Verkipfung der Kristallite aus der Probennormalen heraus getroffen werden.

Pol-Figur:

Bei einem festen 2θ Wert, welcher auf den zu untersuchenden Pol (ein fester hkl- Wert) eingestellt ist, erfolgt eine Reihe von φ -Scans bei einer schrittweisen Erhöhung des χ -Winkels. Durch dieses systematische Verkippen und Verdrehen werden die Reflexe aller bis zu 90° verkippten Ebenen (mit dem durch den 2θ Winkel vorgegebenen Netzebenenabstand) erfasst. Die Darstellung der gemessenen Pole erfolgt in einer stereographischen Projektion auf die Äquatorialebene. Mit Hilfe einer Polfigur lässt sich die Orientierungsverteilung der Kristallite bestimmen. Die Intensität der Poldichtemaxima ist wiederum ein Maß für die Volumenanteile der entsprechend ausgerichteten Kristalle.

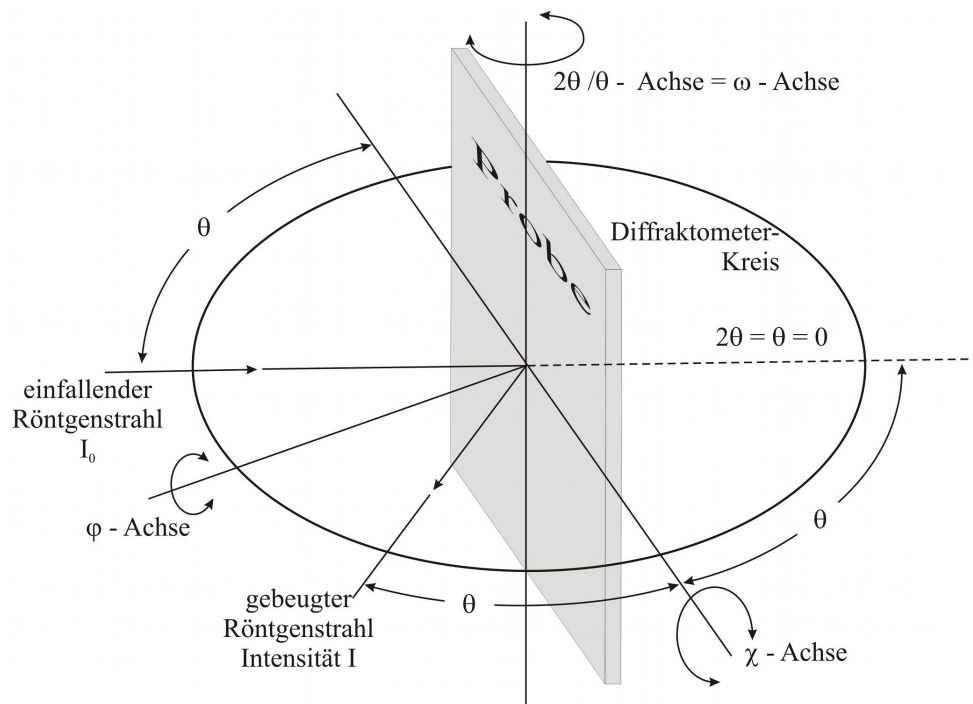


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Vier-Kreis-Texturgoniometrie

Die hier gezeigten XRD-Messungen erfolgten mit einem *Siemens D 5000* Röntgendiffraktometer

mit einem Vier-Kreis-Texturgoniometer in Bragg-Brentano-Geometrie und einem Szintillationsdetektor mit vorgeschaltetem Monochromator. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Als Röntgenstrahl diente die CuK_α Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 0,15406$ nm. Die Lage der Röntgenreflexe ist in den Powder Diffraction Files katalogisiert [84].

4.3.2 Topographische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Topographie der hergestellten Proben wurden je nach Oberflächenbeschaffenheit zwei verschiedene Verfahren verwendet. Schichten, die eine hohe Rauigkeit aufweisen, wurden mittels eines Profilometers vermessen. Rauigkeiten, die im Bereich der Auflösungsgrenze oder darunter lagen, wurden mittels eines Rasterkraftmikroskops bestimmt. Eine Möglichkeit, die Rauigkeit anzugeben, ist dabei die quadratische Rauigkeit R_q (**r**oot **m**ean **s**quare roughness, RMS-roughness). Die Berechnung dieser Rauigkeit erfolgt aus der Beziehung:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2} \quad (4.9)$$

Dabei bezeichnet $z(x_m, y_n)$ die Höhenwerte, die an der Stelle (x_m, y_n) mit $m = 1 \dots M$ und $n = 1 \dots N$ gemessen wurden und deren Mittelwert durch

$$\langle z \rangle = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n) \quad (4.10)$$

gegeben ist.

Profilometer

Für Schichten, die eine hohe Rauigkeit besitzen ($R_q > 25$ nm), wurde ein Profilometer vom Typ *Veeco Dektak 8* verwendet. Hierbei wird ein Stift mit einer Diamantspitze und einem Kopfradius von etwa $10 \mu\text{m}$ mit einer Kraft von $0,01 - 0,15$ mN über die Probenoberfläche gefahren. Die aus der Rauigkeit der Oberfläche resultierende vertikale Bewegung der Diamantspitze wird mittels eines LVDT (linear vertical diffraction transformer) in ein elektrisches Signal umgewandelt. Vorteil dieser Methode ist, dass lose Schmutzpartikel auf dem Film nicht als Schichtrauigkeit gemessen werden. Als Auflösungsgrenze wird für Rauigkeitsmessungen 1 nm angegeben [93]. Trotzdem werden schon Rauigkeiten unterhalb von 25 nm mit dem deutlich sensitiveren AFM bestimmt, um Ungenauigkeiten zu vermeiden.

Dieser Messaufbau wurde auch verwendet, um die Schichtdicken der hergestellten ZnO-Filme zu bestimmen. Dazu wird ein Teil des Substrates während des Sputterprozesses abgedeckt, so dass eine scharfe Schichtkante entsteht, deren Höhe nach dem Prozess gemessen wird.

Rasterkraftmikroskopie

Zur Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit und Rauigkeit wurde das Rasterkraft-Mikroskop (**A**tomic **F**orce **M**icroscope, AFM) verwendet. Dazu kam der so genannte Tapping Mode zum Einsatz, bei dem die Spitze die Probenoberfläche nicht berührt. Ein Vorteil dieses Verfahrens sind die niedrigen Kräfte und der Abstand der Spitze zur Probe. Dadurch wird die Topographie der Probe durch die Spitze nicht beeinflusst. In diesem Modus schwingt ein Federbalken (Cantilever), an dem sich eine Si_3N_4 Spitze (Radius ca 5 nm) befindet, in einem Abstand bis zu einigen 10 nm über der Probenoberfläche. In diesem Abstand wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe von den attraktiven Van-de-Waals Kräften bestimmt, die in einer Größenordnung von 10^{-12} N liegen. Die Anregungsfrequenz des Cantilevers liegt in einem Bereich von 10 bis 400 kHz. Bei einer Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche kommt es aufgrund des Wechselwirkungspotentials zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Diese variiert mit der Wurzel der Federkonstanten des Cantilevers; diese hängt wiederum vom Gradienten des Wechselwirkungspotentials ab, welches sich mit dem Abstand zur Probe verändert. Die Resonanzamplitude wird während der Messung mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen, der an der Cantileveroberseite auf eine orts aufgelöste Photodiode reflektiert wird. Der Abstand des Cantilevers zur Probenoberfläche wird dabei durch ein Piezoelement immer so geregelt, dass die Resonanzfrequenz konstant bleibt. Diese Regeldatei wird als Messwert orts aufgelöst gespeichert und gibt später in einer 3-D Abbildung die Topographie der Probe wieder.

In Abbildung 4.5 ist eine 3-D Abbildung einer ZnO-Schicht auf Silizium dargestellt. Die mittlere quadratische Rauigkeit der Probe beträgt $R_q = 8,03$ nm. Beim verwendeten AFM handelt es

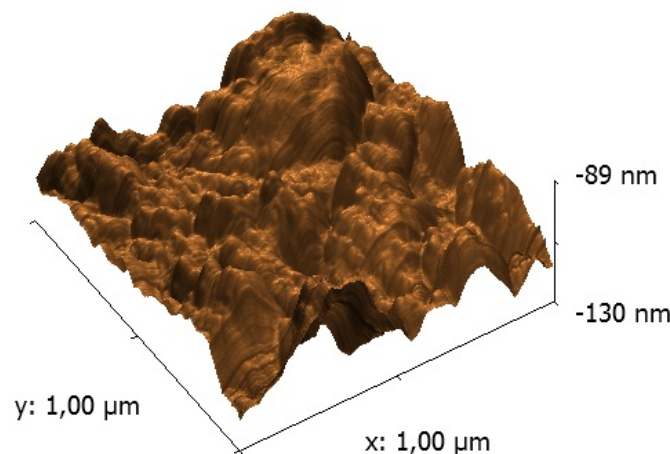


Abbildung 4.5: 3-D Abbildung der Topographie einer gesputterten ZnO-Schicht auf Silizium

sich um ein Dimensions 3100 (*Digital Instruments*), die Frequenz der Cantilever Schwingung lag um die 285 Hz. Als Bearbeitungssoftware dienen *Nanoscope version 5.31R1* und das Freeware-Programm *Gwyddion*.

4.3.3 Elektronenmikroskopische Untersuchung

Mit Hilfe eines **Raster-Elektronen-Mikroskops** (REM) können aufgrund der hohen Tiefenschärfe auch große Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche dargestellt werden. Auch können Strukturen erkannt werden, deren Abmessungen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen und somit mit einem herkömmlichen optischen Mikroskop nicht mehr erkannt werden können. Das in dieser Arbeit verwendete REM besitzt zwei verschiedene Detektoren, mit denen jeweils die vom einfallenden Elektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen (SE Detektor) oder die zurückgestreuten (back scattered) Elektronen (BSE Detektor) detektiert werden.

Sekundärelektronen eignen sich besonders, um die Topographie der Probe darzustellen. Die Intensität der detektierten Elektronen hängt vom Kippwinkel der Probe ab. Sekundärelektronen, die aus dem Detektor abgewandten Oberflächenbereich stammen, werden nur zum Teil eingefangen. Diese Bereiche erscheinen auf dem Bild dunkler (Schattenkontrast). An Kanten und kleinen Strukturen werden vermehrt Elektronen emittiert, diese Bereiche erscheinen somit auf dem Bild heller. Die Verteilung der Sekundärelektronen liegt in einem Energiebereich bis zu 50 eV und zeigt ein ausgeprägtes Maximum in einem Bereich von 2 – 5 eV.

Die Intensität der rückgestreuten Elektronen des Primärstrahls hängt im wesentlichen vom Rückstreuoeffizienten η , und somit der Kernladungszahl des Stoßpartners ab. Man erhält als Bild einen Elementkontrast der Probe, auf dem schwerere Elemente im Vergleich zu leichteren Elementen heller dargestellt werden. Die Energie der rückgestreuten Elektronen ist abhängig von der Energie des Primärelektronenstrahls und liegt in einem Bereich von 50 eV bis hin zur Primärenergie. Sie liegt somit deutlich höher als der Bereich der Sekundärelektronen.

Zusätzlich zum SE- und BSE-Detektor ist das Gerät noch mit einem stickstoffgekühlten Si(Li) Detektor ausgestattet, der die durch den Elektronenstrahl erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Bei dieser energiedispersiven Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray analysis, EDX) können aus den charakteristischen Röntgen-Linien die in der zu untersuchenden Probe vorkommenden Elemente zugeordnet werden. Die Auswertung der Linienintensitäten liefert eine orts aufgelöste, quantitative Zusammensetzung der Probe. Aufgrund der vielfältigen Streu- und Anregungseffekte ist der Fehler dieser quantitativen Auswertung mit 5 – 10% relativ groß [50]. Auch können leichtere Elemente schwerer detektiert werden. In dieser Arbeit wurde ein Gerät des Typs *XL30 ESEM* (Environmental Scanning Electron Microscope) der Firma *FEI* verwendet.

4.4 ELEKTRONISCHE ANALYSE

Die Evaluierung der Hochfrequenzeigenschaften der gesputterten Zinkoxid-Schichten erfolgt mittels eines Netzwerkanalysators. Mit diesem werden Resonanzfrequenz-, Dämpfungs- und Laufzeitmessungen durchgeführt. Die Resonanzfrequenzmessungen sind sowohl in Reflexion als auch in Transmission möglich, wodurch auch die Bestimmung des Kopplungskoeffizienten möglich ist, der eine entscheidende Materialeigenschaft eines Piezoelektrikums für die Erzeugung von Oberflächenwellen darstellt.

Kopplungsfaktor

Zusammen mit der Oberflächenwellengeschwindigkeit v repräsentiert der Kopplungskoeffizient k^2 zwei entscheidende Materialeigenschaften für OFW-Bauteile. Ein höherer Kopplungsfaktor steigert nicht nur die Effizienz, mit der ein elektrisches Signal in ein piezoelektrisches Material eingekoppelt wird, sondern steigert auch noch die Lebensdauer und Verlässlichkeit des Bauelements [44]. Der Kopplungsfaktor beträgt üblicherweise wenige Prozent. In Tabelle 4.4 sind typische Werte für gängige piezoelektrische, einkristalline Substrate angegeben [10].

Material	Kristallschnitt	SAW-Achse	$v[ms^{-1}]$	k^2 [%]
<i>Quarz</i>	ST	X	3158	0,1
<i>LiNbO₃</i>	Y	Z	3488	4,5
<i>LiNbO₃</i>	128°	X	3992	5,3
<i>LiTaO₃</i>	Y	Z	3230	0,72
<i>ZnO</i>	Z	X	2700	2,4

Tabelle 4.1: Kopplungskoeffizient und Schallgeschwindigkeit für gängige OFW-Bauelement Einkristalle

Da sich die Kopplungskonstante für Oberflächenwellen aufgrund ihrer Inhomogenität meist nicht analytisch aus den Materialkonstanten bestimmen lässt, kann diese experimentell wie folgt bestimmt werden:

$$k^2 = \frac{2 \cdot (v_{oc} - v_{sc})}{v_{oc}} \quad (4.11)$$

Dabei steht v_{oc} für die Oberflächenwellengeschwindigkeit auf einer freien Oberfläche, v_{sc} für die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle auf einer kurzgeschlossenen Oberfläche.

Das zeitlich variierende elektrische Feld, welches durch die mechanische Verformung hervorgerufen wird, wird auf einer Metallfläche kurzgeschlossen, und nur der mechanische Anteil breitet

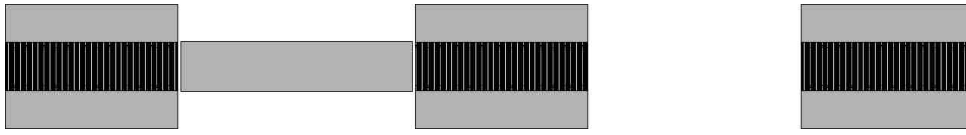


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Maske, die zum Strukturieren der Laufzeitmessung verwendet wird: drei IDTs befinden sich äquidistant auf der Maske und zwischen zwei IDTs wird die Oberfläche durch einen Metallfilm kurzgeschlossen

sich weiter aus. Durch Aufbringen einer Metallschicht zwischen zwei IDTs wird also die OFW-Geschwindigkeit verringert. Zur Bestimmung des Kopplungskoeffizienten k^2 wird daher eine Mehrfach-Struktur verwendet, die eine gleichzeitige Messung von v_{oc} und v_{sc} erlaubt (siehe Abbildung 4.6).

Da die Wellenlänge der erzeugten Oberflächenwelle fest durch den Fingerabstand gegeben ist, resultiert eine Änderung der Geschwindigkeit in einer Veränderung der Frequenz, die mit Hilfe eines Netzwerkanalysators gemessen werden kann.

Kapitel 5

Herstellung piezoelektrischer Zinkoxid-Schichten

5.1 SCHICHTHERSTELLUNG MITTELS NICHTREAKTIVEN RF- MAGNETRON-SPUTTERNS

Zur Herstellung der piezoelektrischen Zinkoxid-Schichten wird in dieser Arbeit das nichtreaktive RF-Magnetronsputtern verwendet. Das hierzu eingesetzte Depositionssystem wird im Folgenden beschrieben und die für die Deposition wesentlichen Charakteristiken des Plasmas sowie die Targetbeschaffenheit untersucht. Da für Oberflächenwellen-Bauelemente die Ausrichtung der (0002)-Ebene senkrecht zur Oberfläche von besonderer Bedeutung ist, wird neben der Zusammensetzung der gesputterten Schichten auch ein besonderes Augenmerk auf ihre strukturellen Eigenschaften gelegt. Nach deren Betrachtung erfolgt die Auswertung der resultierenden piezoelektrischen Schichtcharakteristika. Hierbei wird vor Allem der Kopplungskoeffizient der Schichten und die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Oberflächenwellen betrachtet. Die Möglichkeiten zusätzlicher Schichtmodifikation durch Temper- und Ätzexperimente werden dargestellt. Zuletzt werden mikrofluidische Aspekte aufgezeigt und anhand einer Machbarkeitsstudie in einem kommerziellen PCR-Mischsystem die Eignung der Schichten für Lab-on-a-Chip-Devices demonstriert.

5.1.1 Beschreibung des Sputtersystems

Zur Herstellung der Schichten wird eine RF-Magnetron-Sputteranlage (*Edwards High Vacuum International*) verwendet (im Folgenden: Anlage 1). Der Parameterraum, der mit dieser Anlage abgedeckt werden kann, ist in Tabelle 5.1 aufgezeigt.

Als Sputtertarget wurde ein keramisches ZnO-Target (*SenVac*) der Reinheit 4N (99,99%) verwendet, welches zur besseren thermischen Ankopplung an das Kühlsystem der Sputteranlage auf einen Kupferhalter gebondet ist.

Parameter		Minimum	Maximum	
Prozessgas	Argon	5	35	sccm
	Argon-Sauerstoff (70:30)	5	35	sccm
Druck	Basisdruck	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	mbar
	Prozessdruck	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	mbar
Temperatur	ohne Heizer	RT	140	°C
Plasmaquelle	Leistung	50	400	Watt
Prozessdauer		10	240	Minuten

Tabelle 5.1: Depositionsparameterraum der 1. Sputteranlage zur Herstellung von ZnO-Schichten

Mit der oben genannten Anlage ist nicht der gesamte Parameterraum, der für die Herstellung dünner ZnO-Schichten interessant ist, abzudecken. So ist eine Herstellung bei höheren Substrattemperaturen und auch eine Variation des Argon-Sauerstoff Verhältnisses nicht möglich. Diese Untersuchungen wurden daher mit einer zweiten Sputteranlage des Typs *Univex 450 C* (*Oerlikon Leybold Vacuum*) (im Folgenden: Anlage 2) durchgeführt. Auch hier wurde als Sputtertarget ein keramisches ZnO Target (*Sindlhauser Materials GmbH*) der Reinheit 4N verwendet. Der betrachtete Parameterraum dieser 2. Anlage wird in Tabelle 5.2 aufgezeigt.

Die zweite Anlage wurde verwendet, um Schichten bei einer höheren Substrattemperatur her-

Parameter		Minimum	Maximum	
Prozessgas	Argon-Sauerstoff	0	0,4	$\frac{O_2}{(Ar+O_2)}$
	Gasfluss	50		sccm
Druck	Basisdruck	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$		mbar
	Prozessdruck	$1,0 \cdot 10^{-2}$		mbar
Temperatur		RT	800	°C
Plasmaquelle	Leistung	200	600	Watt
Prozessdauer		120		Minuten

Tabelle 5.2: Verwendeter Depositionsparameterraum der 2. Anlage

zustellen und somit den Einfluss der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum zu studieren. Auch konnte die Gas-Zusammensetzung von Argon und Sauerstoff variiert und somit eine geeignete Gasmischung gefunden werden, welche dann als fertige Gasmischung mit der 1. Anlage verwendet wurde. Die mit den unterschiedlichen Sputteranlagen hergestellten ZnO-Schichten sind aufgrund der unterschiedlichen Reaktorgeometrien der Anlagen untereinander nur schwer vergleichbar. Soweit nicht explizit darauf hingewiesen wird, wurden alle gezeigten Ergebnisse

mit der ersten Anlage gewonnen.

Als Substrate dienten einkristallines Silizium mit einer (100)- oder (111)-Orientierung und Glas-Substrate. Silizium ist zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung sowie für elektronenmikroskopische Untersuchungen besser geeignet als amorphes Glas; dieses ist jedoch das für die Endanwendung favorisierte Material. Die Substrate wurden vor dem Sputterprozess in einem Standardverfahren gereinigt:

- 5 Minuten Ultraschall in Aceton
- 5 Minuten Ultraschall in Ethanol
- Abblasen mit Stickstoff
- Plasmareinigung im *LabAsher*: 60 Sekunden bei 400 Watt und $6,7 \cdot 10^{-1}$ mbar in Sauerstoffatmosphäre

Nach dem Reinigungsprozess wurden die Proben sofort in die Sputteranlage eingebaut und diese abgepumpt.

Um zu vermeiden, dass Verunreinigungen auf dem Target, die während des Substrateinbaus erfolgen können, in die Schicht eingebaut werden, wurde das Target unmittelbar vor dem Prozess 10 Minuten bei einer Sputterleistung von 200 Watt vorgesputtert; das Substrat wurde während dieser Zeit durch eine Blende gegen das Target abgeschattet.

Analyse des Targets

In Abbildung 5.1 ist eine Aufnahme des Sputtertargets in Anlage 1 während und nach einem Sputterprozess gezeigt. Durch den Sputterprozess kommt es neben dem Erosionsgraben zu einer

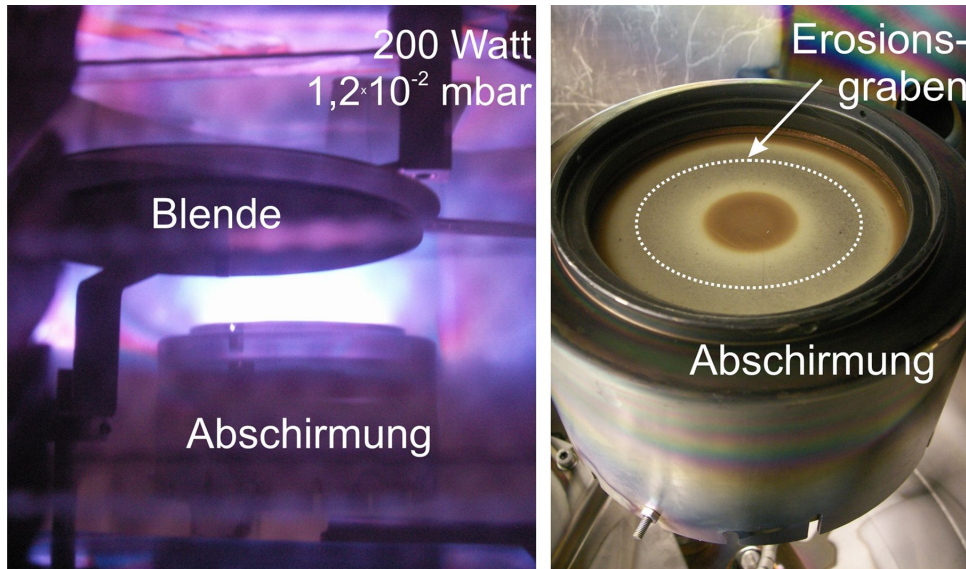


Abbildung 5.1: Aufnahme des eingebauten Targets in Anlage 1 während einem Sputterprozess und danach; der aus dem darunterliegenden Magnetron resultierende Erosionsgraben ist markiert

braunen Verfärbung des Targets. Diese besteht aus feinen staubartigen Partikeln; auf dem Erosionsgraben erscheint eine graue Verfärbung. Im folgenden soll die Ursache der Verfärbung geklärt werden und sowohl die Zusammensetzung als auch Struktur des Targets betrachtet werden.

Struktur und Zusammensetzung des Targets

In röntgenographischen Untersuchungen des Targets konnten keinerlei Zinkoxid-Peaks nachgewiesen werden; das Target besitzt folglich eine amorphe Struktur.

In Abbildung 5.2 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Sputtertergets an einer frischen Stelle (Abb. 5.2a) und auf dem Erosionsgraben (Abb. 5.2b) gezeigt. Durch den Argonbeschuss während des Sputterprozesses kommt es zu einem Zerstäuben des Targetmaterials. Die Stelle auf dem Erosionsgraben erscheint porös und feinkörniger.

Die chemische Zusammensetzung des Targets wurde mit Hilfe von XPS - Messungen bestimmt und mit dem Referenzspektrum eines Einkristalls verglichen. In Abbildung 5.3 sind die Übersichtsspektren der XPS - Messungen gezeigt. Die Positionen der verschiedenen Bindungsenergien für die entsprechenden Zustände stammen aus [60] und sind in ein Übersichtsspektrum

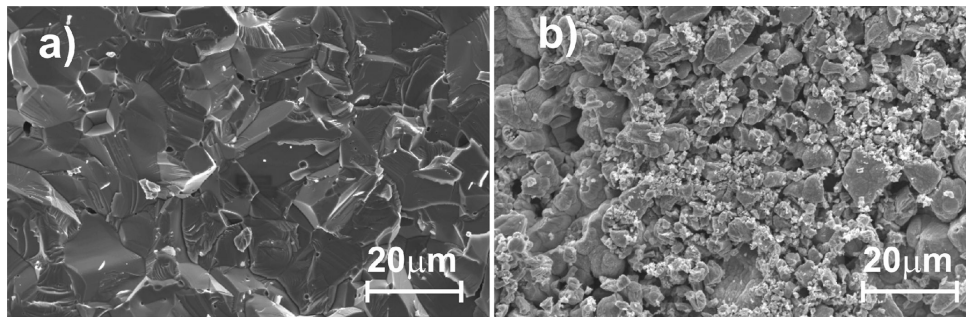


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Sputtertargets an einer frischen Stelle (im Target) (Bild a) und des Erosionsgrabens (Bild b)

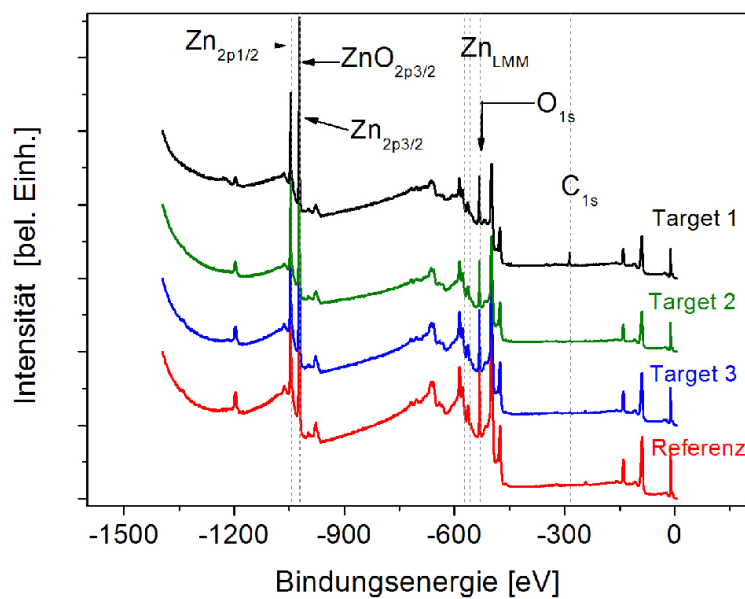


Abbildung 5.3: XPS-Übersichtsspektrum eines Referenz-Einkristalls und des Targets an drei unterschiedlichen Stellen: Target 1: Oberfläche am Erosionsgraben, Target 2: Erosionsgraben in 20 nm Tiefe, Target 3: frische Targetstelle; die Bindungsenergien für C_{1s} , O_{1s} , Zn_{LMM} , $Zn_{2p_{3/2}}$, $Zn_{2p_{1/2}}$ und $ZnO_{2p_{3/2}}$ sind eingezeichnet [60]

eingezeichnet. Alle drei Spektren erscheinen sehr ähnlich. In Tabelle 5.3 ist die elementare Zusammensetzung der drei Filme aufgelistet.

Die Oberflächenkontamination beträgt bei allen untersuchten Proben im Allgemeinen 20 – 30%

	C_{1s} [at%]	O_{1s} [at%]	$Zn_{2p_{3/2}}$ [at%]
ZnO Einkristall Oberfläche	32,3	40,6	27,0
ZnO Einkristall, nach Absputtern	0,5	41,3	58,3
Erosionsgraben (Target 1) Oberfläche	22,0	39,4	38,6
Erosionsgraben (Target 2) nach Absputtern	4,5	40,3	55,2
frische Targetstelle (Target 3) nach Absputtern	1,7	41,5	56,7

Tabelle 5.3: Berechnete Zusammensetzung der in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren

und beansprucht auch einen gewissen Sauerstoffanteil für sich. Durch Abtragen der Oberfläche (ca. 20 nm) wird diese Kontamination entfernt und das Kohlenstoffsignal erscheint in den Spektren nicht mehr. Durch das Absputtern der Oberfläche während des XPS-Prozesses als auch durch den Sputterprozess zur ZnO Herstellung kommt es zu einem geringen Argon-Anteil im Einkristall sowie im Target; dieser beträgt hier <1% und ist in der Auswertung zu vernachlässigen. Weiterhin ergab die Auswertung der O_{1s} und $Zn_{2p_{3/2}}$ Peaks für alle Proben ein Stöchiometriedefizit; dieses ist ebenfalls auf des Ionenbeschuss zurückzuführen, welcher auf viele Metalloxide einen reduzierenden Effekt besitzt [54].

Im Erosionsgraben findet sich ein geringfügig erhöhter Kohlenstoffanteil und nach Korrektur der Daten mit dem Referenzspektrum des Einkristalls ist die untersuchte Stelle metallischer als die Referenz, nach Betrachtung der Valenzbandkante jedoch nicht leitend. Die genaue Betrachtung der $ZnO_{2p_{3/2}}$ und des $Zn_{2p_{3/2}}$ Peaks zeigt, dass es sich um oxidisch gebundenes Zink handelt.

Energiedispersive Röntgenanalyse konnte keine genaue Auskunft über die Ursache der in Abbildung 5.1 gezeigten Verfärbung des Targets durch den Sputterprozess geben. Auch hier wurde ein deutliches Kohlenstoffsignal auf und neben dem Erosionsgraben gemessen. Ortsaufgelöste EDX Messungen zeigten kein überhöhtes Kohlenstoffsignal, was auf eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche des Targets schließen lässt. Eine mögliche Erklärung der Verfärbung ist die geringfügig variierende Stöchiometrie des Targets auf und neben dem Erosionsgraben.

Charakterisierung des Sputterplasmas

Die Untersuchung des Sputterplasmas erfolgt mit Hilfe einer Langmuir-Sonde. Die Sonde wurde in der Sputteranlage so angebracht, dass eine Charakterisierung des Plasmas an der Stelle erfolgt, wo sich während eines normalen Sputterprozesses die Substrat-Oberfläche befindet; so kann auch der Einfluss des geerdeten Substrathalters auf das Schichtwachstum berücksichtigt werden.

Einfluss der Sputterleistung: In Abbildung 5.4 wird die Plasmadichte der Ionen und Elektronen in Abhängigkeit der Sputterleistung aufgetragen. Als Sputtergas wurde hier reines Argon verwendet, mit einem konstanten Gasfluss von 28 sccm_{Ar} ; der resultierende Prozessdruck betrug $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$. Für niedrige Leistungen steigt sowohl die Ionendichte als auch die Elektronendichte bis zu einer Sputterleistung von 250 Watt an. Dieses nahezu lineare Verhalten wird in

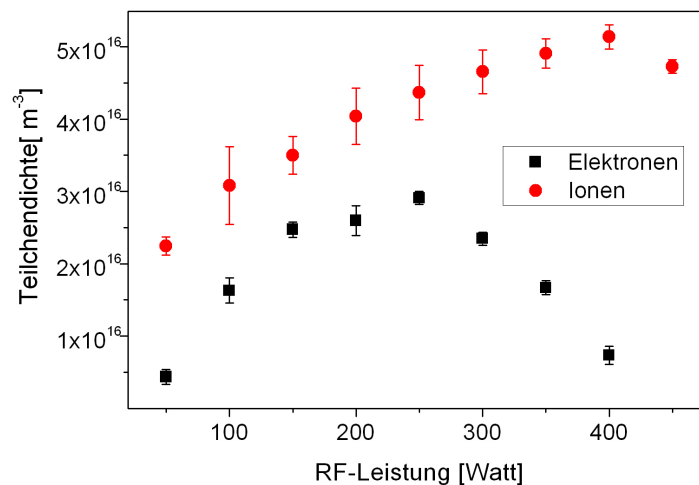


Abbildung 5.4: Teilchendichte im Argonplasma in Abhängigkeit der Sputterleistung

der Literatur für kapazitiv gekoppelte Niederdruckplasmen mit geringer Ionisation beschrieben [102] und resultiert direkt aus einer höheren Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasteilchen mit steigender RF-Leistung.

Steigt in einem Argonplasma die eingekoppelte RF-Leistung weiter an, kommt es zu einer ansteigenden Anzahl von Stößen freier Elektronen und somit zu einem Abfall der Elektronendichte am Ort der Langmuirsonde. Mit zunehmender RF-Leistung kommt es auch zu einer größeren Ausbreitung der Plasmarandschicht. Die Elektronen werden nun aus einem größeren Bereich an die Kammerwand abgeleitet und weniger Elektronen können von der Sonde detektiert werden. Dieser Effekt tritt auch für die Ionendichte auf, allerdings ist die Ausdehnung der Verarmungszone

der Ionen in der Plasmarandschicht aufgrund ihrer höheren Masse kleiner als die der Elektronen, und es kommt erst später (RF-Leistung > 400 Watt) zu einem Abfall der Ladungsträgerdichte. Wird als Sputtergas ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch verwendet, erhält man für vergleichbare Prozessparameter eine deutlich niedrigere Ladungsträgerdichte (vergleiche Abbildung 5.5) als für ein reines Argon-Sputtergas. Zur Ionisation des Sauerstoffs wird eine vergleichsweise höhere Energie benötigt, da es sich um ein zweiatomiges Gas mit mehr Freiheitsgraden handelt. Hier wird ein Teil der Sputterleistung dazu verwendet, zusätzliche Schwingungsmoden (zwei Rotations-, einen Schwingungsfreiheitsgrad) anzuregen.

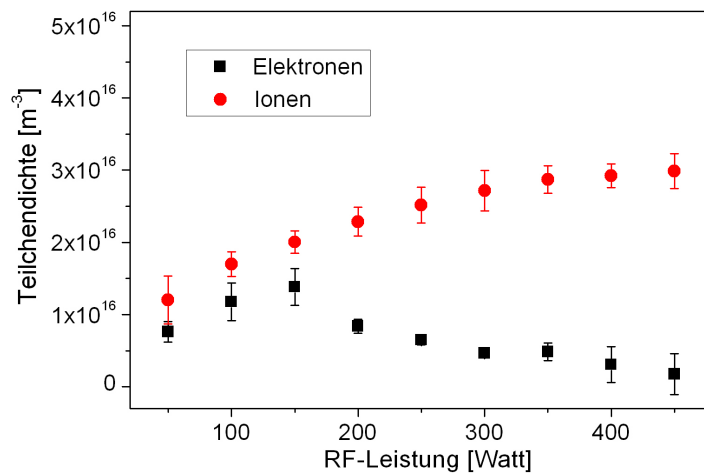


Abbildung 5.5: Teilchendichte im Plasma in Abhängigkeit der Sputterleistung für ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch im Verhältnis 70 : 30

Im Argon-Sauerstoff-Gasgemisch fällt die Elektronendichte im Vergleich zum reinen Argon-Gas früher ab. Das kann durch die größere Debye-Länge erklärt werden, welche mit sinkender Ladungsträgerdichte zunimmt. Eine Zunahme der Debye-Länge bewirkt auch eine größere Ausdehnung der Verarmungszone und die Elektronen werden schon bei einer niedrigeren Sputterleistung an die Wand abgeführt. Mit steigender Sputterleistung dehnt sich die Randschicht weiter aus, so dass bei hohen Leistungen am Ort der Langmuir-Sonde kaum noch Elektronen detektiert werden können und die gemessene Elektronendichte im Rahmen des Fehlers gegen Null abfällt.

Einfluss des Prozessgases: Neben der Sputterleistung hat auch der Gasfluss einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsträgerdichten. In Abbildung 5.6 ist sowohl die Ionendichte als

auch die Elektronendichte im Plasma für zwei verschiedene Gasarten für eine Sputterleistung von 250 Watt dargestellt. Das linke Bild beschreibt die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit des Argon-Gasflusses. Die rechte Abbildung zeigt dieselbe Abhängigkeit, jedoch für ein Argon-Sauerstoff Gasgemisch mit dem Verhältnis 70 : 30. Die Pumpleistung der Turbopumpe wurde ebenfalls konstant gehalten, was bedeutet, dass ein ansteigender Gasfluss in einem Anstieg des Prozessdruckes resultiert. Bei Verwendung von reinem Argon als Sputtergas (siehe Abbildung 5.6 a) betrug dieser bei 5 sccm_{Ar} $5,1 \cdot 10^{-3}$ mbar und stieg bis auf einen Wert von $2,8 \cdot 10^{-2}$ mbar bei 35 sccm_{Ar} an. Der Anstieg der Ladungsträgerdichte kann also durch den Druckanstieg erklärt werden. Ab einem Gasfluss über 20 sccm_{Ar} ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) erfolgt keine weitere Erhöhung der Ladungsträgerdichte; die gesamte eingekoppelte RF-Leistung wird durch das vorhandene Sputtergas absorbiert. Eine zusätzliche Erhöhung des Gasfluss führt zu keinem weiteren Anstieg der Ladungsträgerdichte. Neben der Druckänderung kann auch Kammerkontamination einen

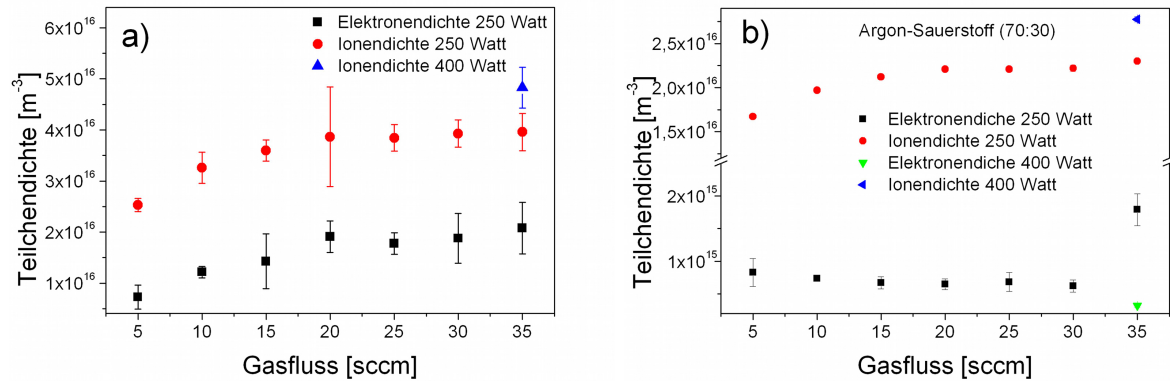


Abbildung 5.6: Teilchendichte in Abhängigkeit des Gasflusses für reines Argon (a) und ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (70:30) (b)

Einfluss auf die Plasmadichte haben. Bei einem niedrigen Gasdurchfluss verbleiben Verunreinigungen, meist molekulare Gase (zum Beispiel freigesputterter Sauerstoff aus dem Target), in der Kammer, welche durch die eingekoppelte RF-Leistung ebenfalls angeregt werden können und diese somit teilweise absorbieren. Ein höherer Gasfluss bewirkt ein Spülen der Kammer und führt zu einem höheren Reinheitsgrad des Sputtergases.

Als Vergleichsmessung wurde die Ladungsträgerdichte für den Gasfluss von 35 sccm_{Ar} und eine Sputterleistung von 400 Watt aufgenommen. Hier wird die bereits beschriebene höhere Ionen- und niedrigere Elektronendichte beobachtet.

Verwendet man ein Argon-Sauerstoff Gasgemisch, erhält man eine ähnliche Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte (siehe Abbildung 5.6 b), wobei der leichte Anstieg der Ionendichte in diesem

Fall auch auf eine Druckerhöhung zurückgeführt werden kann. Diese betrug bei 5 sccm_{Ar-O_2} $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und stieg bis zu einem Wert von $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ für 35 sccm_{Ar-O_2} an.

Die Elektronendichte zeigt das typische Verhalten für das Beimischen eines elektronegativen Gases und liegt deutlich unter der Ionendichte [3]. Da der Sauerstoffanteil im Prozessgas höher als der vom Target gesputterte Sauerstoffanteil ist, spielt die Kontamination des Sputtergases nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr wird durch die Zugabe von Sauerstoff die Kontamination auf einem konstanten Niveau gehalten und keine signifikante Änderung der Ladungsträgerdichte ist erkennbar.

Auch für diese Untersuchung wurde eine Vergleichsmessung für 35 sccm_{Ar-O_2} und eine Sputterleistung von 400 Watt durchgeführt. Die höhere Ionendichte und die niedrigere Elektronendichte können analog zur Verwendung von reinem Argon als Sputtergas erklärt werden.

Elektronentemperatur im Plasma: Der Verlauf der Elektronentemperatur ist in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit der Sputterleistung wieder für zwei verschiedene Sputtergase dargestellt. Der Gasfluss wurde in beiden Fällen konstant bei 28 sccm gehalten. Im Diagramm 5.7 (a) ist die Elektronentemperatur in einem reinen Argon-Plasma dargestellt. Die mittlere Energie der detektierten Elektronen bleibt trotz steigender Sputterleistung konstant und nur die Energieverteilung verbreitert sich. Durch eine steigende RF-Leistung können zwar mehr freie Elektronen generiert werden, deren freie Weglänge - und somit Temperatur - bleibt aber konstant. Wie aus Abbildung 5.4 hervorgeht, befindet sich die Langmuir-Sonde oberhalb einer RF-Leistung von 250 Watt in der Verarmungszone der Elektronen. In diesem Bereich sind die Elektronen nicht mehr thermalisiert und die gemessenen Werte sind somit unbrauchbar.

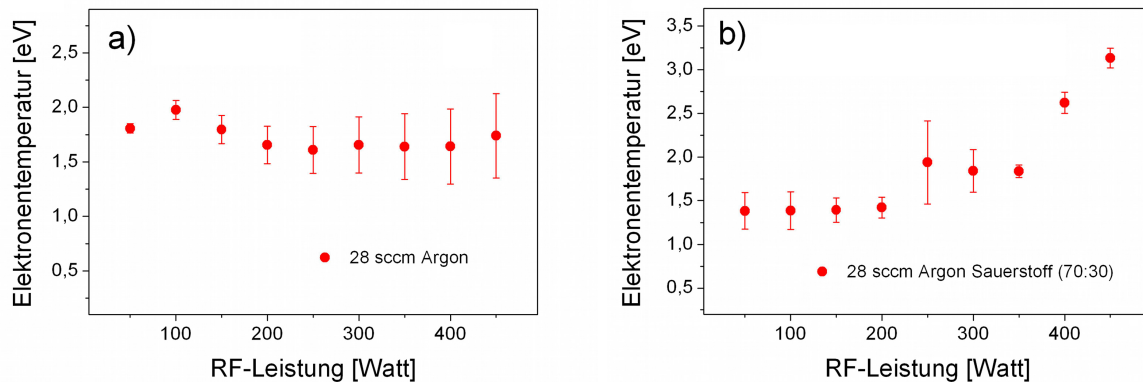


Abbildung 5.7: Elektronentemperatur in Abhängigkeit der Sputterleistung für reines Argon (a) und ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (70:30) (b)

In Abbildung 5.7 (b) wird der Verlauf der Elektronentemperatur für ein Argon-Sauerstoff-Plasma dargestellt. Auch hier können durch eine Erhöhung der Sputterleistung zwar mehr freie Elektronen erzeugt werden, deren freie Weglänge bleibt aber ebenfalls bis zu einer eingekoppelten RF-Leistung von 200 Watt konstant. Wie aus Abbildung 5.5 hervorgeht, befindet sich die Langmuir-Sonde schon ab einer RF-Leistung von > 150 Watt in der Verarmungszone, und die gemessenen Werte können hier ebenfalls nicht mehr berücksichtigt werden.

5.1.2 Wachstumskinetik von Zinkoxid

Die folgenden Untersuchungen konzentrieren sich auf den Einfluss der Sputterparameter auf das Schichtwachstum. Dazu wurde zuerst die Wachstumsrate für die einzelnen Sputterparameter bestimmt. Es wurden ZnO-Schichten gleicher Dicke unter unterschiedlichen Sputterkonditionen hergestellt, welche dann untereinander hinsichtlich ihrer Schichteigenschaften wie Zusammensetzung, innerer Struktur, Oberflächenbeschaffenheit und elektrischer Eigenschaften verglichen werden.

Wachstumsrate

Zur Untersuchung der Einflüsse der Sputterparameter auf die Wachstumsrate der Zinkoxidschichten wurde zunächst die Sputterleistung variiert. In Abbildung 5.9a wird die Wachstumsrate für ZnO-Schichten dargestellt, die bei einem konstanten Druck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einem Gasfluss von 28 sccm in reiner Argon-Atmosphäre hergestellt wurden. Die Wachstumsrate ist hier für zwei verschiedene Target-Substrat-Abstände gegeben. Mit steigender Sputterleistung steigt auch die Wachstumsrate der ZnO-Schichten, was durch die steigende Ionendichte (siehe Kapitel 5.1.1 Abbildung 5.4) erklärt werden kann; eine Verkürzung des Target-Substrat-Abstandes führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Wachstumsrate. Für weitere Versuche wurde ein Target-Substrat-Abstand gewählt, der in etwa dem Radius des Sputtertargets entspricht. Das Substrat befindet sich somit am Rand der Leuchterscheinung des Plasmas. Dieser Abstand wird auch in der Literatur als optimaler Arbeitsabstand angegeben, da der Prozess hier reproduzierbar ist [83].

Im Folgenden wurden die Sputterleistung bei 250 Watt und der Prozessdruck konstant bei $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar gehalten und nur der Gasfluss variiert. Eine Änderung des Gasflusses (siehe Abbildung 5.9b) resultiert in einer korrespondierenden Änderung der Wachstumsrate; auch hier bewirkt eine Erhöhung der Ionendichte, wie sie in Abbildung 5.6 links beobachtet wurde, eine höhere Wachstumsrate. Ab einem Gasfluss von 25 sccm_{Ar} konnte kein weiterer Anstieg der Ionendichte und somit keine höhere Wachstumsrate beobachtet werden, da die eingekop-

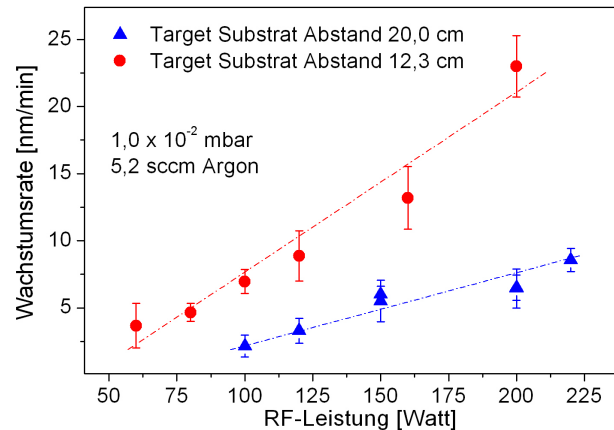


Abbildung 5.8: Wachstumsrate der gesputterten ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Leistung für zwei verschiedene Target-Substrat-Abstände

pelte Leistung schon vollständig vom vorhandenen Sputtergas absorbiert wurde. Bei der Untersuchung der Wachstumsrate in Abhängigkeit des Argon-Gasflusses wurde der Prozessdruck konstant bei $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar gehalten; die Gasflussvariation in Abbildung 5.6a resultierte in einer leichten Druckänderung. Da beide Untersuchungen den gleichen Verlauf zeigen, lässt sich darauf schliessen, dass der Anstieg der Ionendichte kaum durch die Druckänderung verursacht wurde. Der Einfluss der Kammerkontamination, welche durch einen höheren Gasfluss reduziert wird, scheint vielmehr zu überwiegen. Mischt man dem Sputtergas Sauerstoff bei, sinkt die

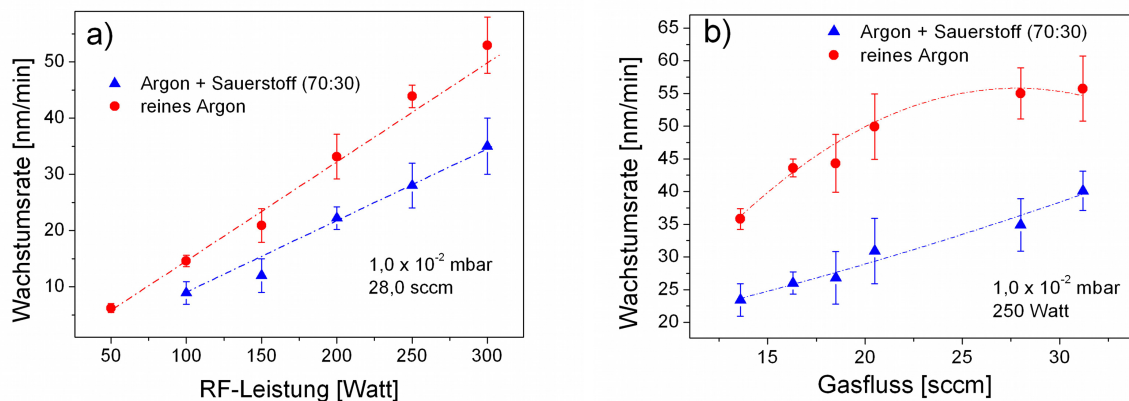


Abbildung 5.9: Wachstumsrate gesputterter ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Sputterleistung für zwei verschiedene Gasarten (a) und in Abhängigkeit des Gasflusses und der Gasart (b)

Wachstumsrate im Vergleich zum reinen Argon-Sputtergas. Bei gleicher RF-Leistung ist die Ionendichte im Argon-Sauerstoff-Gasgemisch niedriger als im reinen Argon Plasma (vergleiche Abbildung 5.5). Zusätzlich besitzt der ionisierte Sauerstoff eine deutlich niedrigere Sputterausbeute als das Argon [73], was ebenfalls eine Reduktion der Wachstumsrate bewirkt.

Der zusätzliche Sauerstoff kann auch auf der Targetoberfläche chemisorbieren und zu einer sauerstoffreichen Targetoberfläche führen, welche das Absputtern des Zinkoxids erschwert [83]. Alle diese Effekte resultieren in einer niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit der ZnO-Schichten.

Die gewonnenen Informationen der Wachstumsrate aus diesem Kapitel wurde dazu verwendet, Schichten mit ähnlicher Dicke unter verschiedenen Bedingungen herzustellen, welche dann hinsichtlich ihrer Schichteigenschaften verglichen werden.

Zusammensetzung der gesputterten Zinkoxid-Schichten

Die chemische Reinheit der gesputterten Schichten ist für die piezoelektrischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Schon kleine Mengen an Fremdatomen im angrenzenden Schichtbereich können zu einer drastischen Veränderung der elektronischen Eigenschaften führen. So führt zum

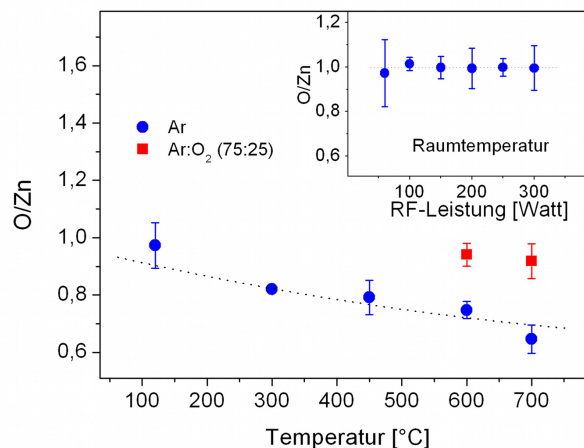


Abbildung 5.10: Sauerstoff-zu-Zink-Verhältnis bei konstanter Sputterleistung $P=250$ Watt gesputterter ZnO-Schichten, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen; Inset: Sauerstoff-zu-Zink-Verhältnis von bei RT gesputterten ZnO-Schichten als Funktion der RF- Leistungen

Beispiel eine schwache Hintergrund-Dotierung mit Aluminium schon ab einem atomaren Anteil von 1 % zu einer transparenten leitfähigen Schicht, die als ITO-(Indiumzinnoxid)-Ersatz in der Industrie z.B. in Solarzellen wachsenden Einsatz findet [42, 65]. Zusätzlich kann auch eine Unterstöchiometrie der Schichten zu metallisch gebundenen Zinkatomen, und somit zu einer für die

hier beabsichtige Anwendung unerwünschten höheren elektrischen Leitfähigkeit führen [65].

In Abbildung 5.10 ist die Zusammensetzung gesputterter Zinkoxidschichten auf Silizium dargestellt. Diese Schichten wurden in der Anlage 2 bei verschiedenen Substrattemperaturen, einem festen Gasfluss von 50 sccm und einem Prozessdruck von $1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar in einem reinem Argonplasma, oder einem Argon-Sauerstoff-Plasma (70:30), hergestellt. Die RF-Leistung betrug bei der Substrattemperaturvariation 250 Watt. Mit steigender Substrattemperatur nimmt der Sauerstoffgehalt in den Schichten, welche in einer reinen Argon-Atmosphäre hergestellt wurden, ab. Diese Abnahme kann durch einen Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff an der Schichtoberfläche mit höherer Substrattemperatur erklärt werden [92, 18].

Die Zugabe von Sauerstoff in das Sputtergas führt zu einem Ausgleich des Stöchiometriedefizits, da der wachsenden Schicht so genügend Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird. Ein Überschuss von angebotenen Sauerstoff führt zu keiner überstöchiometrischen Schicht, da an der Schichtoberfläche physiosorbierter Sauerstoff während des Herstellungsprozesses wieder desorbiert. Diese Ergebnisse entsprechen den in der Literatur gezeigten Resultaten [92, 58, 49].

Bei der Herstellung gesputterter Schichten müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden, die einen starken Einfluss auf die Schichtreinheit haben. Vor dem Sputterprozess ist ein Mindest-Basisdruck zu erreichen, um Kontaminationen durch Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in der Kammer zu minimieren. In dieser Arbeit wurde ein Basisdruck von mindestens $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar als erforderlich angesehen. Schichten, welche bei einem schlechteren Basisdruck hergestellt wurden, weisen im Tiefenprofil eine durchgehende Kontamination mit Stickstoff und Kohlenstoff auf, wie in Abbildung 5.11a) gezeigt. Die Ergebnisse stammen von einer bei einem Prozessdruck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, einem Argon-Gasfluss von 5,5 sccm_{Ar} und einer Sputterleistung von 200 Watt bei Raumtemperatur hergestellten Schicht. Der niedrige Gasfluss resultiert in einem hohen Kontaminationsniveau des Prozessgases; Stickstoff und Kohlenstoff werden während dem Wachstumsprozess in die wachsende Schicht eingebaut.

Stickstoff kann als Donator-artige (N_2O) Defekte (zwei Stickstoffatome besetzen einen Sauerstoff-Gitterplatz) oder Akzeptor-artige NO Defekte (ein Stickstoffatom besetzt einen Sauerstoff-Gitterplatz) vom aufwachsenden Zinkoxid chemisorbiert werden [66]. Da NO in ZnO metastabil ist [95] überwiegen die donatorartigen Defekte, die neben einer Beeinflussung der Leitfähigkeit auch zu einer kompressiven Schichtverspannung führen [35]. Ein Stickstoffgehalt von ca. 1%, wie im Tiefenprofil der Schicht von Abbildung 5.11c vorhanden, bewirkt eine Reduktion der Gitterkonstante um 2% [89].

Kohlenstoff hingegen wird von der wachsenden Schicht physiosorbiert und kann dort zusammen mit Wasserstoff Komplexdefekte bilden [36]. Da in den untersuchten Schichten kein messbares Wasserstoff-Signal detektiert wurde, wird vermutet, dass Kohlenstoff hier gegebenenfalls als CN-Komplex in die Schicht eingebaut wurde. Beide Komplextypen haben keinen Einfluss auf die

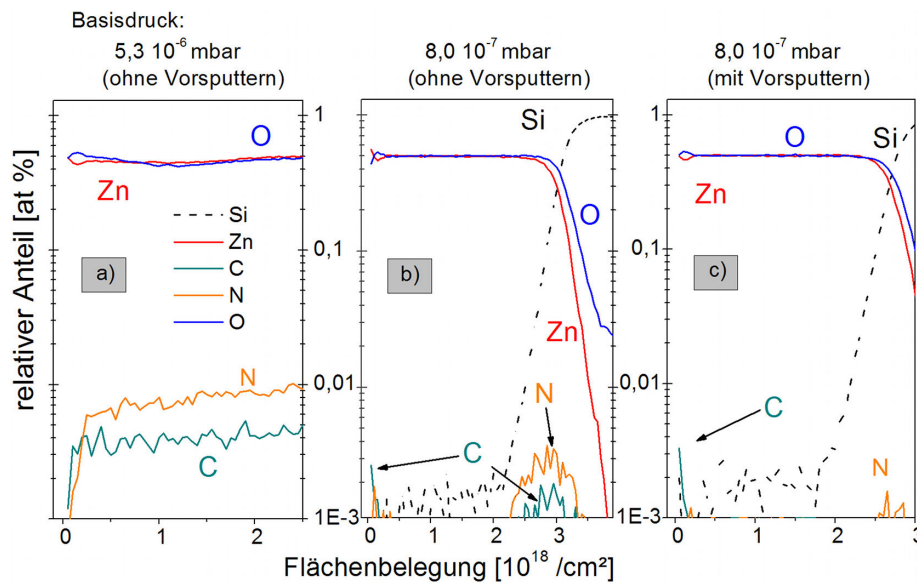


Abbildung 5.11: ERDA-Tiefenprofil bei einem Basisdruck von $5,3 \cdot 10^{-6}$ mbar (Plot a)) und einem Basisdruck von $8,0 \cdot 10^{-7}$ mbar (Plot b) und c)) gesputterter Schichten; vor Prozess c) wurde das Target für 10 Minuten vorgesputtert

Leitfähigkeit des Dünnsfilms, führen jedoch weiterhin zu dessen kompressiver Verspannung. Diese Art von Kontamination kann durch eine Verbesserung des Basisdrucks, oder durch einen höheren Gasfluss während des Sputterprozesses, wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, verhindert werden. Abbildung 5.11b) und c) zeigen Schichten, welche bei identischen Prozessparametern, aber einem niedrigeren Basisdruck von $8,0 \cdot 10^{-7}$ mbar hergestellt wurden. Hier weist nur das Tiefenprofil 5.11b eine Verunreinigung an der Grenze zwischen Schicht und Substrat auf. Diese Kontamination stammt von der Targetoberfläche und kann durch einen Vorsputterprozess von 10 min, bei dem die Oberfläche des Targets entfernt wird, verhindert werden (siehe Abbildung 5.11c).

Ein Einfluss der Sputterleistung sowie des Prozessdruckes auf die Schichtzusammensetzung konnte hier nicht nachgewiesen werden. Alle Schichten zeigen nur marginale Unterschiede in der Stöchiometrie, die sich im Rahmen der Messgenauigkeit befinden. Insgesamt weisen die hergestellten Zinkoxidschichten eine Tendenz zur Unterstöchiometrie auf, was auf den Argonbeschuss während des Sputterprozesses zurückgeführt werden kann; in der Literatur wird dazu eine detaillierte Beschreibung der durch den Beschuss mit Argon verursachten Reduktion von Metalloxiden gegeben [54]. Dies wird besonders bei höheren Substrat-Temperaturen sichtbar.

Die Verwendung eines Argon-Sauerstoff-Gasgemisches bewirkt ferner auch eine Verbesserung der inneren Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der gesputterten Schichten, wie später gezeigt wird.

Analyse der Bindungsverhältnisse der gesputterten Schichten

Neben der elementaren Zusammensetzung der gesputterten Schichten wurden auch die Bindungsverhältnisse bestimmt. Dazu wurde wieder die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verwendet. In Abbildung 5.12 sind die Übersichtsspektren für einen ZnO Einkristall, eine in Anlage 1 und eine in Anlage 2 hergestellte Schicht gezeigt.

Die Positionen der Bindungsenergien für die entsprechenden Zustände stammen aus [60] und

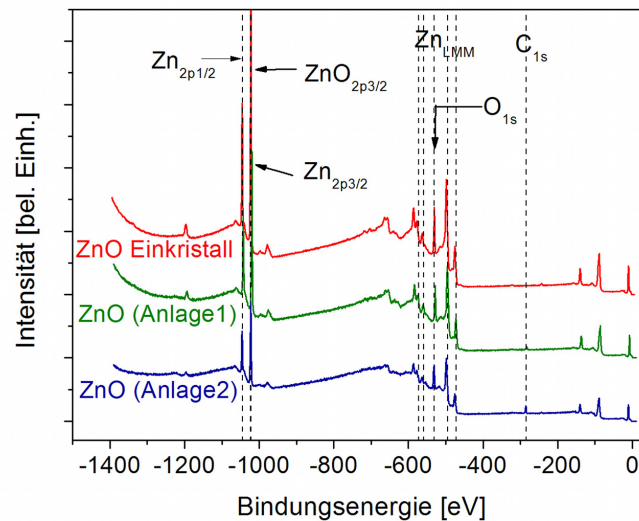


Abbildung 5.12: XPS-Übersichtsspektrum eines Referenz-Einkristalls, und zweier in Anlage 1 bzw. in Anlage 2 hergestellte ZnO-Schichten auf Glas; die wichtigen Signalpositionen wurden für C_{1s} , O_{1s} ; $Zn_{1p1/2}$, $Zn_{2p3/2}$, Zn_{LMM} und $ZnO_{2p3/2}$ eingezeichnet

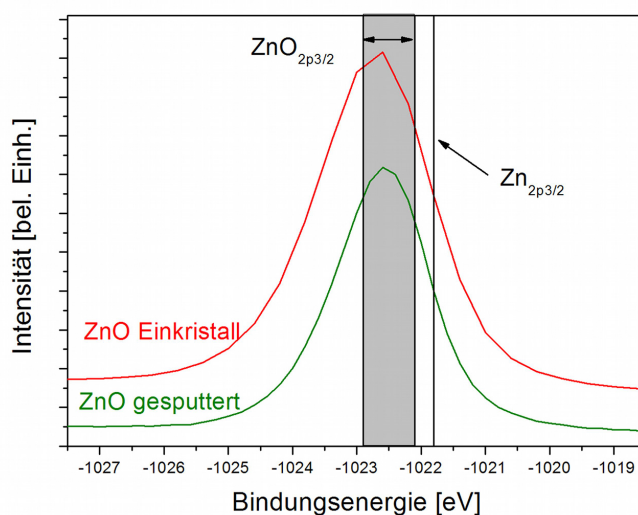
sind in das Übersichtsspektrum eingezeichnet. Alle drei Spektren erschienen sehr ähnlich. In Tabelle 5.4 ist die elementare Zusammensetzung der drei Filme aufgelistet.

An der Oberfläche der Proben befinden sich Kohlenstoffverunreinigungen, welche wohl organischen Ursprungs sind und denen auch einem Anteil an Sauerstoff zuzuschreiben ist. Typisch bringen ca. 5 – 6% Kohlenstoff etwa 2% Sauerstoff mit sich [28]. Daher ist das Sauerstoff-Signal für alle Proben an der Oberfläche stärker als das Zink-Signal. Nach einem Abtragen der Oberfläche mittels Argon-Beschuss (ca. 20 nm) ist die Oberflächenkontamination des Einkristalls vollständig entfernt; man erhält die Schichtzusammensetzung der Referenz für Zinkoxid. Auch hier ist eine Sauerstoffdefizit vorhanden, da durch das Absputtern der Oberfläche mit Argon der Einkristall reduziert wird und Sauerstoff verloren geht [54]. Trotzdem können die gewonnenen Werte als Referenz für die gesputterten Proben verwendet werden.

	$C_{1s} [at\%]$	$O_{1s} [at\%]$	$Zn_{2p_{3/2}} [at\%]$
ZnO Einkristall Oberfläche	32,3	40,6	27,0
ZnO Einkristall, nach Absputtern	0,5	41,3	58,3
Anlage 1 Oberfläche	19,3	41,9	38,2
Anlage 1 nach Absputtern	1,9	39,4	55,8
Anlage 2 Oberfläche	18,2	41,9	39,7
Anlage 2 nach Absputtern	3,7	39,8	54,6

Tabelle 5.4: Berechnete Zusammensetzung der in Abbildung 5.12 gezeigten Spektren

Sowohl die Probe aus Anlage 1 als auch aus Anlage 2 zeigen noch in einer Tiefe von 20 nm

Abbildung 5.13: XPS-Detaillenspektrum der $Zn_{2p_{3/2}}$ - und $ZnO_{2p_{3/2}}$ -Signale für die in Abbildung 5.12 gezeigten Proben

eine Kohlenstoff-Verunreinigung. Aufgrund der Oberflächenrauigkeit der in Anlage 2 hergestellten Probe 2 ($R_a = 18$ nm) ist nach dem Sputterprozess noch nicht die gesamte Kontamination abgetragen. Berücksichtigt man diese Kontamination, stimmt die Zusammensetzung der gesputterten Schichten mit der des Einkristalls überein.

Zur Evaluierung der Bindungsverhältnisse des Zink und des Sauerstoffs werden die Positionen des $Zn_{2p_{3/2}}$ genauer betrachtet und mit den Literaturwerten für $Zn_{2p_{3/2}}$ und $ZnO_{2p_{3/2}}$ verglichen. Beide Signale liegen dicht beieinander und sind nur durch Dekonvolution des Peaks zu unter-

scheiden. In Abbildung 5.13 sind die entsprechenden XPS-Spektren dargestellt. Die Position des $\text{Zn}_{2p3/2}$ -Signals ist in der Literatur genau angegeben und in das Diagramm bei $-1021,7 \text{ eV}$ eingezeichnet. Der Wert für den $\text{ZnO}_{2p3/2}$ Peaks variiert in der Literatur um den im Diagramm gezeigten Bereich. Berücksichtigt man die Genauigkeit der Messung ($0,2 \text{ eV}$), so kann aus den Spektren geschlossen werden, dass keine metallisch gebundenen Zinkatome vorhanden sind. Dies wird auch durch die Betrachtung der Valenzbandkante verdeutlicht. In Abbildung 5.14 ist das Detailspektrum der VB-Kante aus Abbildung 5.12 aufgezeigt. Die Valenzbandkante der gesput-

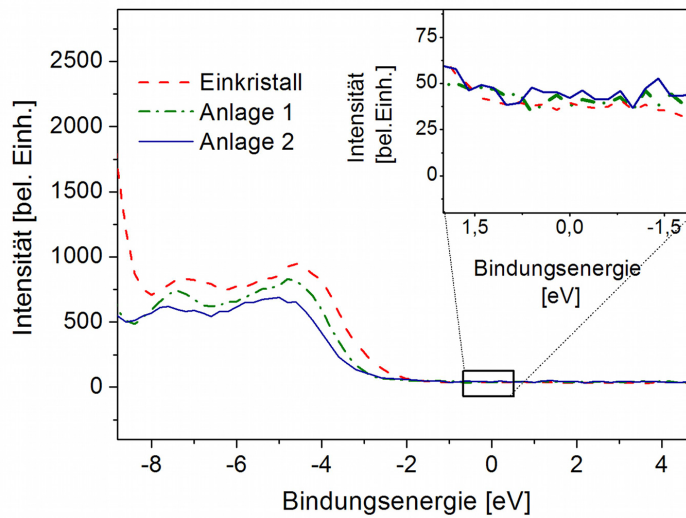


Abbildung 5.14: XPS-Detailspektrum des Valenzbandes für die in Abbildung 5.12 gezeigten Proben

terten Proben unterscheidet sich nicht von der des Einkristalls. Die Intensitäten der jeweiligen Signale bei $E = 0$ entsprechen dem Untergrundrauschen der Messungen. Es sind keine freien Elektronen vorhanden, die untersuchten Proben sind also nicht leitfähig.

Die halbleitenden Eigenschaften der Schichten werden auch durch Leitfähigkeitsmessungen nach der van-der-Pauw-Methode [67] bestätigt. Für alle Proben wurde ein Schichtwiderstand im Bereich von $10^7 - 10^9 \Omega\text{cm}$ festgestellt.

Innere Struktur der gesputterten ZnO-Schichten

Zur Prozessoptimierung wurden die gesputterten Dünnschichten hinsichtlich ihrer Textur und Phasenzusammensetzung untersucht. Hierzu wurde die in Kapitel 4.3.1 beschriebene Bragg–Brentano–Goniometermessung verwendet. Dabei wurden die Peaklagen, die Peakbreite sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Peaks ausgewertet. Um den Einfluss der gewählten unterschiedlichen Sputter-Prozessparameter vergleichen zu können, wurden die Messungen an Proben gleicher Schichtdicke durchgeführt. Für die Untersuchungen zur Texturverteilung in der Substratebene wurde das in Kapitel 4.3.1 beschriebene Verfahren der Vierkreisgoniometermessung eingesetzt.

Zur kristallographischen Untersuchung der gesputterten ZnO-Schichten wurde ein Referenzspektrum aus [84] verwendet. Abbildung 5.15 zeigt alle möglichen Beugungsmaxima zwischen $2\Theta = 15^\circ - 85^\circ$. Sämtliche Reflexe sind mit den zugehörigen Miller-Indizes der Kristallebenen beschriftet. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks zeugen von verschiedenen starken Beugungen und sind nicht auf eine Vorzugsrichtung der Kristalle zurückzuführen.

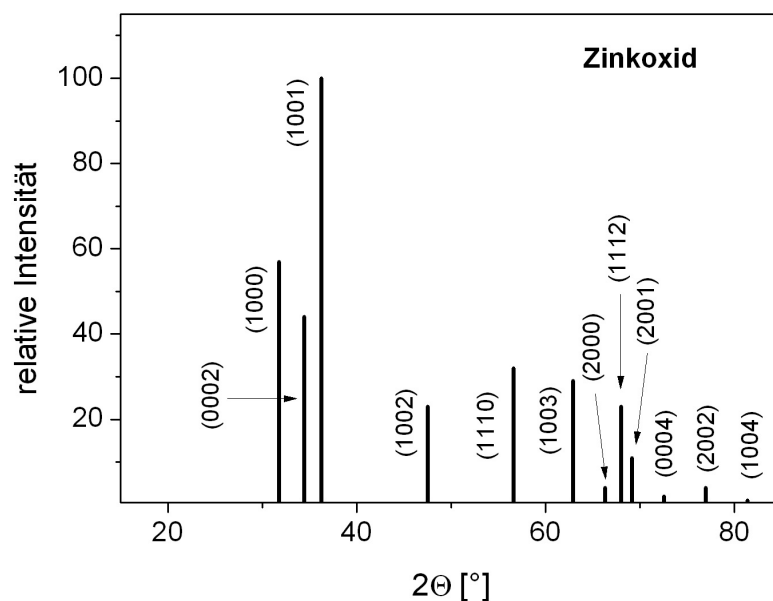


Abbildung 5.15: Referenz $\Theta - 2\Theta$ Diagramm einer ZnO Pulver–Probe mit den Intensitätsverhältnissen der möglichen Röntgenreflexe

In Abbildung 5.16 sind zwei Polfiguren einer gesputterten ZnO-Schicht dargestellt. Die Polfiguren liefern den Nachweis, dass die Schicht eine ausgeprägte Textur in (0002)–Richtung besitzt

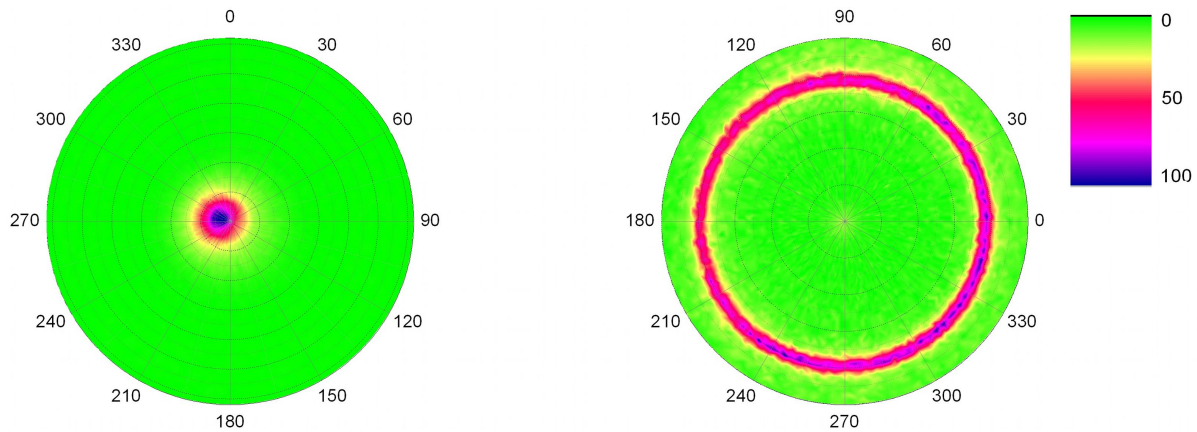


Abbildung 5.16: Polfigur des (0002)- (links) und (1001)-Peaks (rechts) einer gesputterten ZnO-Schicht auf Glas ($p = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Gasfluss = 28 sccm_{Ar-O₂}; P = 250 Watt)

und somit c-Achsen-orientiert ist. Die Polfigur der (1001)-Richtung weist entsprechend dem Winkel zwischen der (0001)- und (1001)-Ebene in der ZnO-Gitterstruktur eine maximale Intensität für $\chi = 62^\circ$ auf. Aufgrund der sechszähligen Symmetrie des hexagonalen Gitters würde sich in der Polfigur bei geordneter Ausrichtung der Kristallite bezüglich der (0001)-Richtung und der (1001)-Richtung eine solche Symmetrie wiederfinden. Daher folgt aus der rechten Abbildung 5.16, dass die einzelnen Säulen keine Vorzugsorientierung innerhalb der Substratebene besitzen und somit fasertexturiert wachsen.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kann das kolumnare Wachstum, welches für polykristalline ZnO-Schichten mit einer (0002)-Vorzugsorientierung typisch ist, deutlich erkannt werden. In Abbildung 5.17 ist die Querschnittsaufnahme einer etwa 4 μm dicken ZnO-Dünnschicht auf einem oxidierten Siliziumsubstrat dargestellt. Die Herstellungsparameter der Schicht entsprechen denen aus Abbildung 5.16. Das Säulenwachstum zeigt sich sowohl auf Silizium- als auch auf Glas-Substraten. In beiden Fällen existiert an der Grenze zum Substrat ein amorpher Bereich, der bei der Grenzfläche ZnO/Glas deutlich stärker ausgeprägt ist. Diese Bereiche werden auch in der Literatur beobachtet; die unterschiedliche Ausdehnung des amorphen Bereiches wird mit den unterschiedlichen Substrateigenschaften begründet [104]. Für alle Untersuchungen wurde eine Schichtdicke von mindestens 2,5 μm gewählt, so dass der Substrateinfluss auf das Schichtwachstum dort nicht mehr berücksichtigt werden muss. Sowohl auf Silizium- als auch auf Glas-Substraten wachsen die gesputterten Schichten in einer reinen c-Achsen Orientierung. Andere Phasen konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Folgenden wird der Einfluss der Prozessparameter auf die innere Struktur der Zinkoxidschichten diskutiert; dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die kristallographische Orientierung

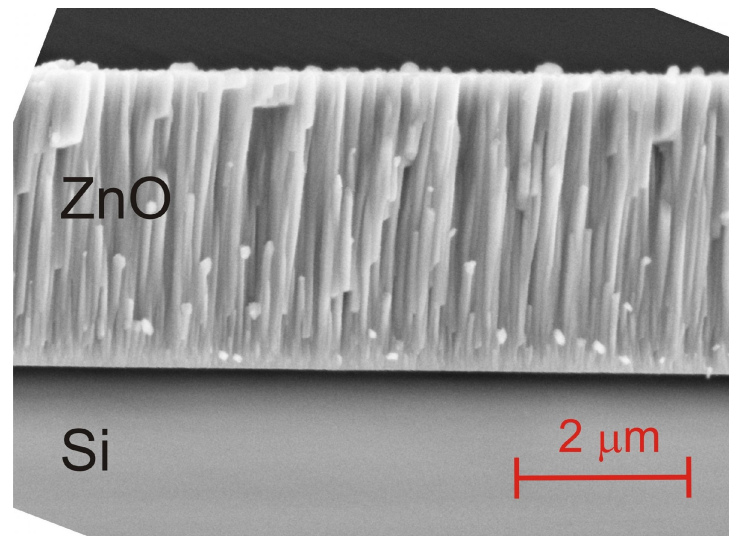


Abbildung 5.17: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer 4 μm dicken ZnO-Schicht auf einem oxidierten Siliziumsubstrat

des Zinkoxids gelegt. Die Kristallite sollten für piezoelektrische Anwendungen c-Achse-orientiert sein, da hier ist die Schallgeschwindigkeit, die der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle entspricht, am größten ist [32, 39]

Einfluss der Sputterleistung

Aufgrund der starken Vorzugsorientierung der gesputterten ZnO-Schichten beschränkt sich die folgende Auswertung der XRD-Daten im Wesentlichen auf die Lage und die Halbwertsbreite der $\Theta - 2\Theta$ und ω -Scans.

Abbildung 5.18 zeigt einen $\Theta - 2\Theta$ -Scan von ZnO auf Glas; die Schichten wiesen alle eine Dicke von $2\mu\text{m}$ auf. Der Prozessdruck lag konstant bei $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, der Argon-Gasfluss bei 28 sccm_{Ar} und die Deposition fand bei Raumtemperatur statt. Zur besseren Darstellung wurden die Intensitäten bezüglich des (0002)-Reflexes normiert. Aus der Lage dieser Reflexe kann mit Hilfe der Bragg-Bedingung (Gleichung 4.8) der Netzebenenabstand $d_{(0002)}$ entlang der c-Achse berechnet werden. Im Inset von Abbildung 5.18 sieht man einen Anstieg der Gitterkonstante, die deutlich über der eines ZnO Einkristalls ($5,2066 \text{ \AA}$ [65, 84]) liegt; diese ist ebenfalls eingezeichnet. Demnach erfährt das ZnO-Gitter der gesputterten Schichten im Vergleich zum ZnO-Einkristall entlang der c-Achse eine Dehnung abhängig von der RF-Leistung. Bei 100 Watt hergestellte Schichten, sind um $0,03 \text{ \AA}$, also um etwa 0,58% gedehnt. Bei Annahme einer biaxialen Verspannung wachsen die Schichten somit zugverspannt. Eine Erhöhung der Sputterleistung

bewirkt eine größere Dehnung des Gitters (bei 250 Watt beträgt diese etwa 0,77%). Um die kris-

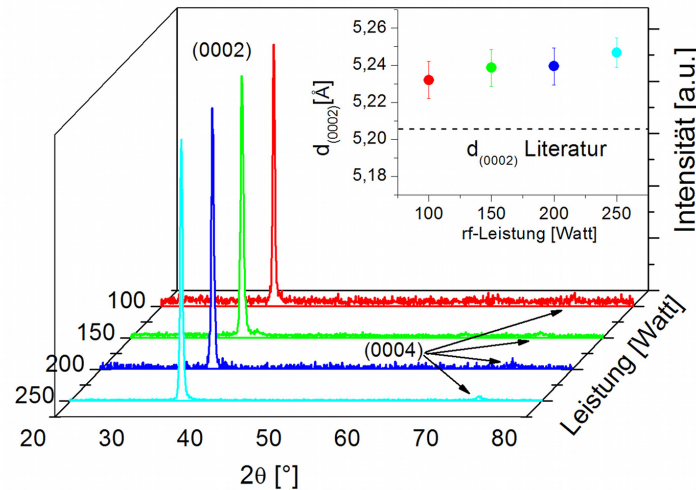


Abbildung 5.18: $\Theta-2\Theta$ Diagramm bei Raumtemperatur gesputterter ZnO-Schichten bei verschiedenen Leistungen und aus der Lage der (0002) Beugungsreflexe berechnete Gitterkonstanten

talline Güte der abgeschiedenen ZnO-Schichten zu quantifizieren, wurden die Rockingkurven um den (0002) Reflex gemessen. Die Halbwertsbreiten dieser Kurven geben bei einem kolumnaren Wachstum die mittlere Verkipfung der einzelnen ZnO-Säulen an. Abbildung 5.19 zeigt diese Kurven um den (0002) Reflex der in Abbildung 5.18 gezeigten ZnO-Schichten. Ein Anstieg der Sputterleistung resultiert hier in einer Abnahme der Halbwertsbreite der Rockingkurven von $7,05^\circ$ bei 50 Watt auf einen Wert von $4,89^\circ$ bei 250 Watt. Diese klare Verbesserung der kristallinen Qualität der Proben mit steigender RF-Leistung wird auch in der Literatur beobachtet [43, 78] und kann durch die steigende Substrattemperatur, die aus einem Anstieg der eingekoppelten Leistung resultiert, begründet werden [103]. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe von irreversiblen Temperatur-Messstreifen (*VWR International*) ein Anstieg der Substrattemperatur von $\leq 45^\circ\text{C}$ bei 50 Watt bis auf 149°C bei 300 Watt gemessen, wobei der Gasfluss $28\text{ sccm}_{\text{AR}}$ betrug und in reiner Argon-Atmosphäre bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ gesputtert wurde. Dieser Temperaturunterschied reicht nach dem in Kapitel 3.2.3 modifizierten-Thornton Modell von Kluth et al. [45] schon aus, um in einem kompakteren Schichtwachstum zu resultieren.

Zhang et al. fanden auch für konstante Substrattemperaturen eine Verbesserung der Struktur von gesputtertem ZnO mit steigender RF-Leistung [105]. Die steigende kristalline Güte mit steigender eingekoppelte RF-Leistung kann also nicht alleine mit einem Anstieg der Substrat-

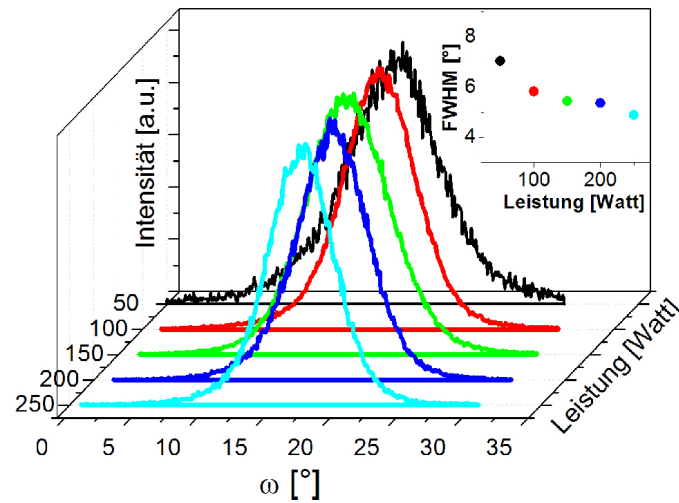


Abbildung 5.19: Rocking-Kurve bei Raumtemperatur gesputterter ZnO-Schichten bei verschiedenen Leistungen und der dazugehörigen Halbwertsbreite der (0002) Reflexe

Temperatur begründet werden.

In der Literatur wird für RF-Magnetron-gesputterte ZnO-Schichten auf Glassubstraten über Halbwertsbreiten von $2^\circ - 3^\circ$ berichtet [53, 65], ohne jedoch eine Schichtdicke anzugeben. Diese wurden allerdings bei Substrattemperaturen über 300°C hergestellt. Die beste Halbwertsbreite, die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur erreicht wurde, beträgt $3,78^\circ$ für eine auf (100) Silizium und $4,21^\circ$ auf Glas hergestellte Schicht bei einem Druck $p = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, einem Gasfluss = 28 sccm_{Ar-O₂} in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre, und einer RF-Leistung $P=250$ Watt.

Einfluss der Substrattemperatur

Die Substrattemperatur während der ZnO Abscheidung besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die innere Struktur der Dünnschichten. Zur Untersuchung wurden ZnO-Schichten mit Anlage 2 bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt; der Druck lag konstant bei $p=1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, der Gasfluss betrug 35 sccm_{Ar-O_2} und die Sputterleistung $P_{RF} = 250$ Watt in Argon-Sauerstoff Atmosphäre ($Ar:O_2 = 86:14$). Röntgenuntersuchungen zeigten eine Verschiebung des $2\Theta_{(0002)}$ -Beugungsreflexes von $34,28^\circ$ für Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 300°C hergestellt wurden, auf $34,39^\circ$ für eine Substrattemperatur von 800°C . Das entspricht einer Reduktion der Gitterdehnung entlang der c-Achse von 0,39% auf 0,06%. Gleichzeitig wurde die Halbwertsbreite der Rockingkurve des 2Θ -Winkels um 1° auf $10,5^\circ$ reduziert.

In Abbildung 5.20 sind zwei TEM-Querschnittsaufnahmen von ZnO auf (111)-Silizium dargestellt, welche bei zwei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. Im oberen Bereich der

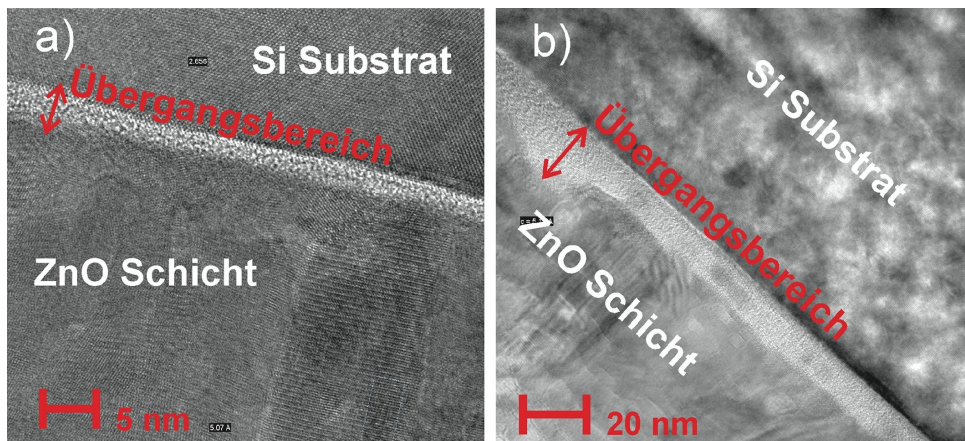


Abbildung 5.20: Querschnitts-TEM Aufnahmen zweier Zinkoxidschichten auf (111)-Silizium; Aufnahme a) zeigt eine bei 600°C hergestellte Probe, Aufnahme b) zeigt eine bei 800°C hergestellte ZnO-Schicht, die übrigen Prozessparameter waren bei beiden Depositionen identisch

Bilder befindet sich das einkristalline Silizium in der (111)-Orientierung. Nach einem amorphen Bereich (ca. 5 bzw. 10 nm) folgt das kristalline Zinkoxid. Die einzelnen Netzebenen sind für beide Schichten deutlich zu erkennen und die sichtbaren Gitterabstände können mit Hilfe einer Software (*DigitalMicrograph, Gatan Inc.*) bestimmt werden. Abbildung 5.20 a) zeigt eine bei 600°C hergestellte Schicht, deren Netzebenenabstand über eine Distanz von 20 Ebenen einen gemittelten Wert von $5,07 \text{ \AA}$ ergibt. Berücksichtigt man den Vergrößerungsfehler des Mikroskops, der sich aus der Abweichung der Gitterkonstante des tatsächlichen und gemessenen Wertes für das Substrat ergibt und hier 2,2% beträgt, ergibt sich ein Netzebenenabstand von $5,18 \text{ \AA}$. Dieser ist nur um 0,6% niedriger als der theoretische Wert von $5,20 \text{ \AA}$ [84], was auf eine kompres-

sive Verspannung der Schicht schließen lässt. Die Elektronenmikroskopaufnahme bestätigt das c-Achsen orientierte Wachstum der ZnO-Kristalle. Der gemessene Netzebenenabstand stimmt jedoch nicht mit dem aus den Röntgendaten gewonnenen Wert überein: aus der Lage des 2Θ Röntgenreflexes ($34,27^\circ$) kann mit Hilfe der Bragg Gleichung 4.8 für diese Probe ein Netzebenenabstand von $5,23 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Der Unterschied zwischen dem gemessenen Wert und dem aus den XRD Daten berechneten Wert kann dadurch erklärt werden, dass hier nur ein Korn betrachtet und der Netzebenenabstand nahe am Substrat gemessen wurde. Die Röntgendaten liefern ein über einen großen Bereich und somit viele Körner gemittelten Netzebenenabstand der oberflächennahen Bereiche.

Die Querschnittsaufnahme der bei 800°C hergestellten Probe (Abbildung 5.20) weist einen Netzebenenabstand von $5,28 \text{ \AA}$ - ebenfalls über 20 Ebenen gemittelt - auf. Röntgendiffraktometrische Daten liefern einen Netzebenenabstand von $5,22 \text{ \AA}$.

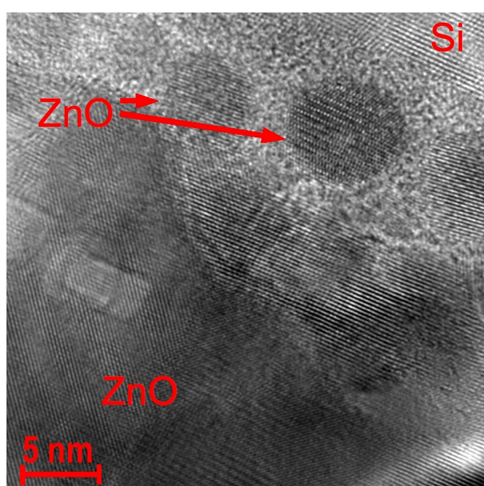


Abbildung 5.21: Elektronenmikroskopische Aufnahme der amorphen Grenzsicht zwischen Substrat und ZnO-Film mit kristallinen Einschlüssen

Der amorphe Bereich zwischen dem Substrat und der Schicht besitzt hier eine größere Ausdehnung als bei der zuvor gezeigten Probe. Das Substrat wurde vor dem Sputterprozess in einem HF-Dip mit Flusssäure behandelt; die natürliche Oxidschicht wurde vom Silizium entfernt. Durch den Ionenbeschuss im anschließenden Plasmareinigungsprozess wurde die Siliziumoberfläche wieder amorphisiert. Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen lassen sich in den amorphen Bereichen kristalline Einschlüsse erkennen. Ein Teil des amorphen Bereichs ist also während des Schichtwachstums entstanden. Durch die erhöhte Oberflächenmobilität auf der geheizten Probe können diese Kristallite durch einen amorphen Bereich wieder umschlossen werden (siehe Abbildung 5.21).

Ein Energie-Verlust Elementmapping konnte nicht klären, ob es sich beim amorphen Bereich um Siliziumoxid oder Zinkoxid handelt. Die jeweils stärksten Elementkanten, die zu einem Mapping verwendet werden, liegen für Zink ($M_{2,3} \sim 83 \text{ eV}$) und Silizium ($L_{2,3} \sim 90 \text{ eV}$) zu dicht beieinander. Da hier, um Aufladungen im Bild zu vermeiden, eine Filtereinstellung von 15 eV gewählt wurde, überschneiden sich die Silizium- und Zink-Signale.

Topographie der gesputterten Zinkoxid-Schichten

Neben der Güte der kristallinen Struktur hat auch die Topographie der Probe einen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften. In der Literatur werden die besten piezoelektrischen Eigenschaften Zinkoxidschichten mit einer glatten Oberfläche und einer kompakten Struktur zugeschrieben [83].

Einfluss der Sputterleistung und des Sputtergases auf die Oberflächenbeschaffenheit

Die Wahl des Prozessgases besitzt, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten erläutert, einen starken Einfluss auf die Schichteigenschaften. Dies zeigt sich auch stark in der Oberflächenbeschaffenheit der hergestellten Schichten. In Abbildung 5.22 wird die mittlere Rauigkeit für in Argon oder Argon-Sauerstoff Atmosphäre hergestellte ZnO-Schichten dargestellt. Dabei ist eine deutliche Zunahme der mittleren Oberflächenrauigkeit der in reinem Argonplasma gesputterten Dünnschichten mit steigenden RF-Leistungen zu erkennen. Bei einer RF-Leistung von 100 Watt beträgt die Rauigkeit $R_a = 16,5$ nm und steigt bei $P_{RF} = 250$ Watt auf einen Wert von 54,7 nm an. Dies kann zum einen durch die mit wachsendem Energieeintrag steigende Oberflächendiffusi-

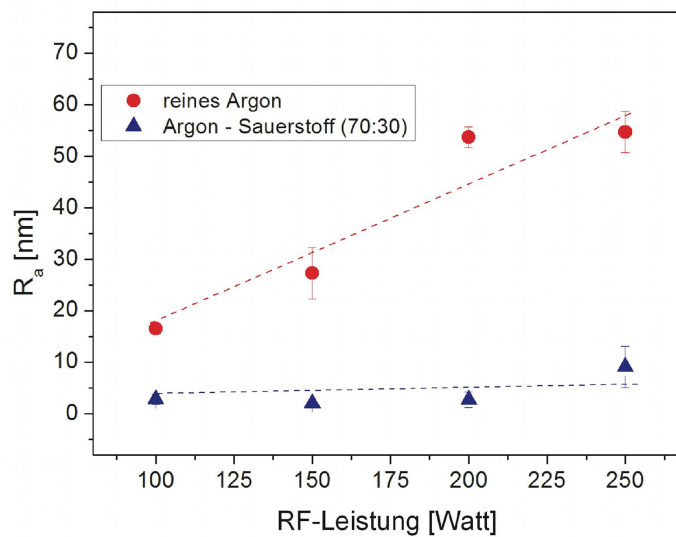


Abbildung 5.22: Mittlere Oberflächenrauigkeit der bei verschiedenen RF-Leistungen gesputterten ZnO-Dünnschichten auf Glas

onsgeschwindigkeit metallischer Zn^0 -Atome erklärt werden. Diese können so grössere Distanzen zurücklegen, um ein Nukleationszentrum zu finden; die Kristallite werden größer, die Struktur der Schicht gröber und die Rauigkeit steigt an [43]. Dieser Effekt überwiegt vor Allem, wenn die Anzahl der metallischen Zn-Atome steigt und die Filme unterstöchiometrisch wachsen, was in

reinem Argon bei einer höheren Substrattemperatur erfolgt. Zum Anderen kommt der Einfluss der durch die höhere RF-Leistung höheren Teilchendichte zum Tragen. Hochenergetische Teilchen aus dem Plasma können von der Oberfläche der Schicht während des Wachstums schwächer gebundene Atome wieder zerstäuben. Dies erfolgt vor Allem an den Korngrenzen, was eine rauere Schicht zur Folge hat [52].

Wie aus Abbildung 5.22 ersichtlich ist, verhindert die Zugabe von Sauerstoff zum Prozeßgas ein Anstieg der Rauigkeit. Der zusätzliche Sauerstoff wirkt hier an der Oberfläche der wachsenden Schicht als Falle, die das diffundierende Zink einfängt. Es bilden sich somit mehr Nukleationszentren, die zu einem dichteren und feinkörnigeren Wachstum führen [40]. Auch wird durch die Zugabe von Sauerstoff die Ionendichte im Plasma reduziert und somit ein präferentielles Ätzen an den Korngrenzen verringert [52].

Dieser Effekt wird auch in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich, die in Abbildung 5.23 gezeigt sind. Diese Schichten wurden in unterschiedlichen Gasatmosphären auf Silizium hergestellt, die übrigen Sputterparameter waren identisch. Die Kristallite der in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre hergestellten Probe sind deutlich kleiner und die mittlere Rauigkeit der Schicht liegt bei 9,1 nm. Ohne Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas kommt es unter sonst gleichen Sputterbedingungen zu einer Schichtrauigkeit von 44,6 nm und die laterale Ausdehnung der einzelnen Kristallite ist deutlich größer.

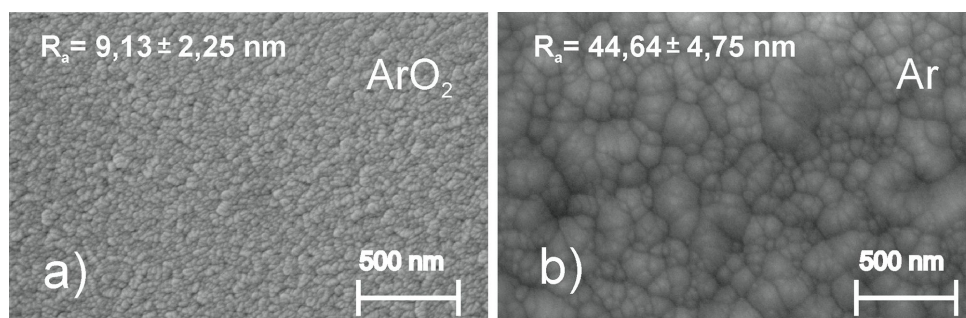


Abbildung 5.23: REM-Aufnahme zweier ZnO-Schichten, welche bei 250 Watt, einem Gasfluss von 28 sccm und einem Prozessdruck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (a) und reiner Argon-Atmosphäre (b) hergestellt wurden

Beide Proben zeigen in XRD-Untersuchungen ein ausgeprägtes c-Achsen-orientiertes Wachstum; in rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen kann in beiden Fällen ein kolumnares Wachstum erkannt werden.

5.2 PIEZOELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER ZINKOXID-SCHICHTEN

Zur Untersuchung der piezoelektrischen Eigenschaften der hergestellten ZnO Schichten wurde ein besonderes Augenmerk auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle v_{SAW} und auf den elektromechanischen Kopplungskoeffizienten k^2 gelegt. Diese beiden Eigenschaften sind die entscheidenden Kenngrößen für die Herstellung von OFW-Bauelementen.

Zur Untersuchung der piezoelektrischen Eigenschaften der Proben sowie für die Mikrofluidikexperimente musste eine interdigital Fingerstruktur zur OFW-Erzeugung auf die Proben aufgebracht werden. Dazu wurde optische Lithographie verwendet und die hierfür benötigten Masken wurden mittels eines Elektronenstrahlschreibers hergestellt.

5.2.1 Strukturierung der Proben

Auf die gereinigten Proben wurde mit Hilfe eines Rotationsbeschichtungsverfahrens (spin coating) ein UV-empfindlicher Negativlack (*Shipley 1813*) mit einer Dicke von ca. $1,3\ \mu\text{m}$ aufgeschleudert. Der Lack besteht aus einem Lösungsmittel und der photoaktiven Verbindung Diazonaphtochinon. Durch das Trocknen des Lackes in einem Ofen bei ca. $90\ ^\circ\text{C}$ entweicht das im Lack enthaltene Lösungsmittel und der Lack härtet aus.

Im darauf folgenden Schritt erfolgte die Belichtung der Probe und somit der Strukturübertrag von der Maske auf die Probe. Dazu wurde diese in Kontakt mit einer Negativ - Chrommaske gebracht und durch die Maske hindurch mit UV-Licht bestrahlt. Die Diazonaphtochinon-Moleküle werden durch die Bestrahlung mit UV - Licht in Carboxylsäure umgewandelt und konnten danach mit einem Entwicklerbad (*Microposit Developer*) entfernt werden. Der unbelichtete Photolack wurde durch das Entwicklerbad nicht angegriffen und verblieb auf der Probe.

Nach der Entwicklung des latenten Bildes kann nun die Strukturinformation mittels eines additiven Verfahrens auf das Substrat übertragen werden. Dazu wird auf die Proben durch einen Elektronenstrahlverdampfer zuerst ein dünner Haftvermittler (Titan) und dann ein leitfähiges Material (in diesem Fall Gold oder Aluminium) aufgebracht. Im sogenannten Liftoff-Prozess wird nun der unbelichtete Teil des Photolacks von der Probenoberfläche entfernt und nur auf den belichteten Stellen verbleibt die Metallstruktur. In Abbildung 5.24 ist eine $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ Aufnahme der Oberflächentopographie einer strukturierten Probe zu sehen, die mit einem Profilometer erstellt wurde. Die einzelnen Finger des Transducers sind gut zu erkennen und die Dicke der aufgetragenen Metallstruktur von $90\ \text{nm}$ wird aufgelöst. Durch Verwendung einer kleinen Fingerstruktur an der Gegenelektroden, wie sie in Abbildung 5.24 zu sehen ist, kann eine Beeinträchtigung des erzeugten Signals durch eine Reflexion an der Gegenelektrode minimiert werden. Die hier abgebildete Struktur besitzt eine Fingerbreite sowie einen Fingerabstand von $6,0\ \mu\text{m}$, daraus resultiert eine Periodizität von $24,0\ \mu\text{m}$.

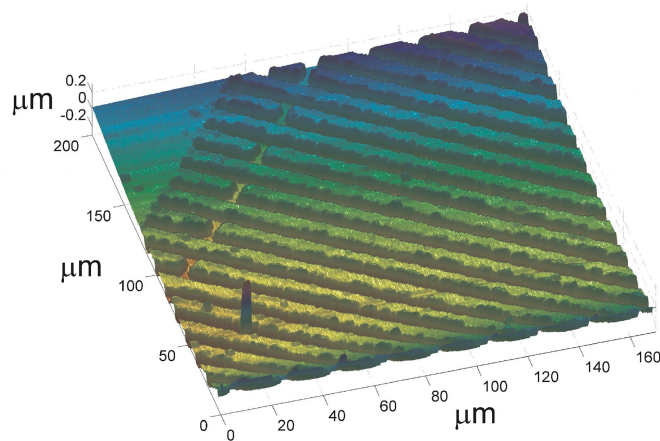
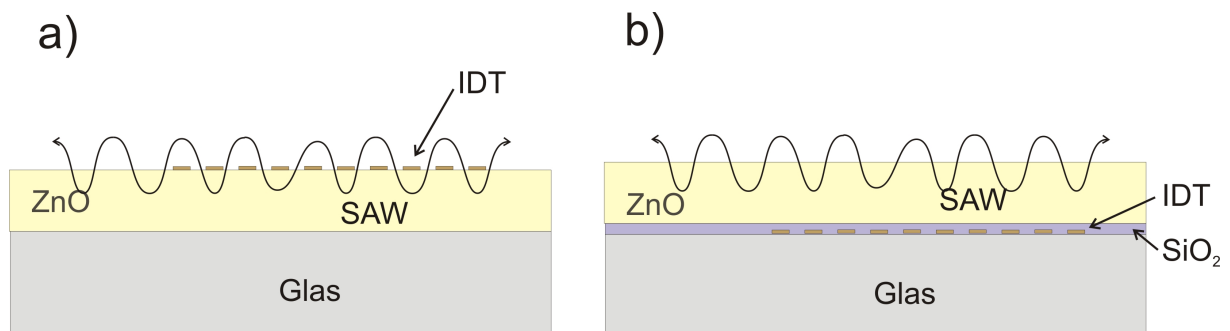


Abbildung 5.24: Ausschnitt der Topographie einer strukturierten Probe

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche OFW-Chipkonfigurationen verwendet, die in Abbildung 5.25 dargestellt sind. Diese Strukturen unterscheiden sich darin, ob die IDTs ober- oder unterhalb der OFW führenden ZnO Schicht angeordnet sind. Abbildung 5.25(a) zeigt die

Abbildung 5.25: Zwei verschiedene OFW-Chip-Konfigurationen; a) IDT/ZnO/Glas und b) ZnO/SiO₂/IDT/Glas

konventionelle Strukturierung der ZnO-Schicht, bei der der IDT direkt auf die gesputterte ZnO-Schicht aufgebracht ist. Diese Struktur wird im Folgenden als IDT-top bezeichnet. Hingegen ist in Abbildung 5.25(b) eine Chipkonfiguration gezeigt, bei der der IDT vor der Beschichtung mit Zinkoxid direkt auf das Glas-Substrat gebracht wurde. Um ein Diffundieren des IDT Materials während des Sputterprozesses in die ZnO-Schicht zu verhindern, wurde eine dünne SiO₂-Schicht als Diffusionsbarriere zwischen Metall und ZnO ebenfalls durch Magnetronsputtern aufgebracht. Vorteil dieses Schichtsystems ist zum einen die einfachere Strukturierung: eine Beanspruchung der ZnO-Schicht, die bei einer nachträglichen Strukturierung stattfindet, entfällt

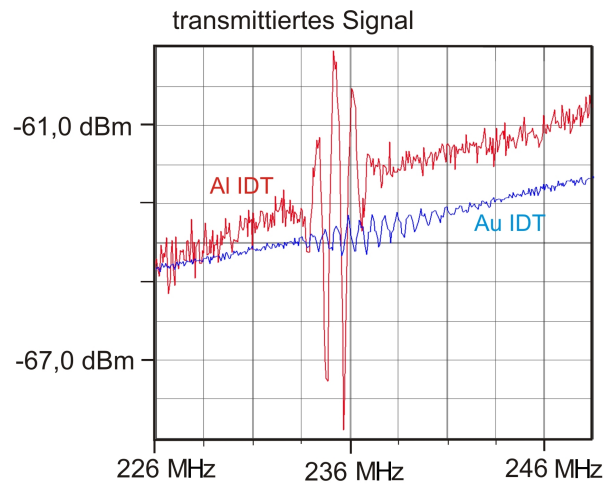


Abbildung 5.26: Transmittierte Signale einer OFW auf ZnO/Silizium, einmal mit Ti/Au (10 nm/50 nm) und einmal mit Ti/Al (10 nm/50 nm) als Fingerstruktur; die Herstellungsparameter und Struktur des verwendeten IDT sind für beide Proben identisch

in diesem Schichtsystem. Vor allem während des Liftoff-Prozesses, wie er für die IDT-top notwendig ist, wird die ZnO-Schicht im Ultraschallbad stark beansprucht, was zu Rissen in der Schicht und somit zur Verschlechterung der Oberflächenmorphologie oder sogar zur Ablösung der Schicht führen kann.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass der metallische Massebelag auf der ZnO-Schicht wegfällt, der die Erzeugung und Ausbreitung der Oberflächenwelle beeinflussen kann. In [Abbildung 5.26](#) ist das transmittierte Signal einer OFW für zwei verschiedene IDT-Materialien, Aluminium (rot) und Gold (blau), dargestellt. Aufgrund des großen Masseunterschiedes von Gold zu Aluminium (etwa 7 : 1) wird die OFW durch den Massebelag von Gold bei gleicher IDT-Dicke deutlich stärker gedämpft. Dieser Effekt ist besonders bei rauen Schichten zu beachten, da hier die IDT Struktur eine Mindestdicke aufweisen muss.

Da nur die Interdigitaltransducer mit ZnO beschichtet sein müssen, kann die Struktur ohne Problem kontaktiert werden. Eine lichtmikroskopische Aufnahme wird in [Abbildung 5.27](#) gezeigt. Mit Hilfe der so strukturierten Proben wurden die piezoelektrischen Eigenschaften der gesputterten Zinkoxid-Schichten untersucht und Mikrofluidikexperimente durchgeführt.

5.2.2 Kopplungskoeffizient

Der Kopplungskoeffizient ist ein Maß dafür, wie viel des zur Anregung der Oberflächenwelle an den IDT applizierten elektrischen Signals tatsächlich in eine mechanische Leistung umgewandelt wird. [Abbildung 5.28](#) fasst die gemessenen Kopplungskoeffizienten für mit Argon (rot) und

Argon-Sauerstoff (blau) als Prozessgas hergestellte Schichten als Funktion der beim Sputterprozess eingekoppelten RF-Leistung zusammen. Hierbei geht klar hervor, dass der Kopplungskoeffizient sowohl von der zur Herstellung der ZnO-Schichten eingekoppelten RF-Leistung, als auch vom verwendeten Sputtergas abhängt. Diese Abhängigkeit wird vor Allem durch strukturelle Unterschiede der gesputterten Schichten begründet. Im Folgenden soll der elektromechanische Kopplungskoeffizient k^2 der gesputterten Schichten betrachtet werden, der über den piezoelektrischen Koeffizienten e , die elastische Konstante c und die Dielektrizitätskonstante ϵ folgendermaßen definiert ist:

$$k^2 = e^2 \cdot (\epsilon \cdot c)^{-1} \quad (5.1)$$

Experimentell kann der Kopplungsfaktor entsprechend der Formel:

$$k^2 = 2 \cdot (v_{OC} - v_{SC}) \cdot v_{OC}^{-1} \quad (5.2)$$

über den Effekt der piezoelektrischen Versteifung bestimmt werden. Dabei steht v_{OC} (open circuit) für die Geschwindigkeit der OFW auf einer freien und v_{SC} (shortened circuit) für die Geschwindigkeit der OFW auf einer kurzgeschlossenen Oberfläche. Die dazu verwendete Struktur ist in Abbildung 5.27 gezeigt.

Die Apertur der IDTs beträgt $520 \mu\text{m}$ und der Fingerpaarabstand $24,0 \mu\text{m}$. Die hier gezeigte

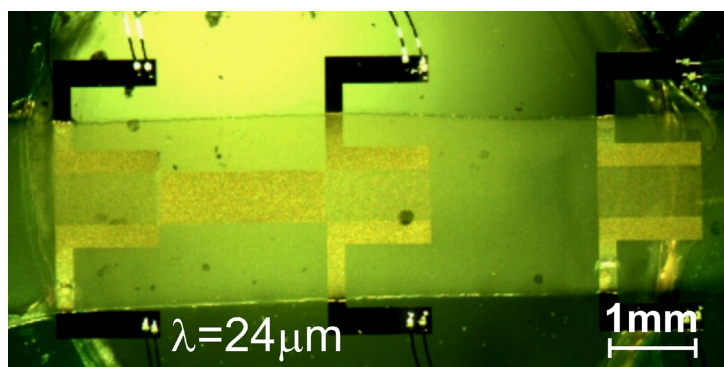


Abbildung 5.27: Lichtmikroskopische Aufnahme einer zur Messung des Kopplungsfaktors strukturierten ZnO-Schicht auf Glas; der Fingerpaarabstand der IDTs beträgt $24 \mu\text{m}$

Titan-Gold ($10 \text{ nm}/80 \text{ nm}$)-Struktur befindet sich unter der ZnO-Schicht direkt auf dem Glas-Substrat; zwischen der Zinkoxid-Schicht und der Fingerstruktur befindet sich eine 150 nm dicke Siliziumoxidschicht.

Einfluss der strukturellen Eigenschaften

In Abbildung 5.28 wird der gemessene Kopplungskoeffizient in Abhängigkeit der verwendeten Sputterleistung für zwei verschiedene Sputtergase dargestellt. In reiner Argon-Atmosphäre

kommt es mit steigender Sputterleistung zu einem Abfall der Kopplungskonstanten von 1,22% bei 50 Watt auf 0,19% bei 200 Watt. Verwendet man ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch, bleibt der Kopplungsfaktor von der Sputterleistung nahezu unbeeinflusst. Hier kann auch für Schichten, die bei einer hohen RF-Leistung hergestellt wurden, ein hoher Kopplungsfaktor von 1,02% (bei 250 Watt) gemessen werden. Die genaue Ursache des Abfalls des Kopplungsfaktors ist

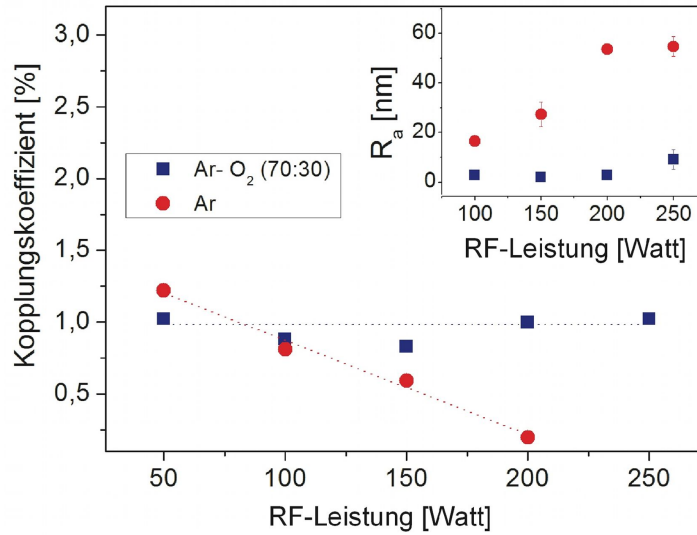


Abbildung 5.28: Gemessener Kopplungskoeffizient der bei verschiedenen Sputterleistungen hergestellten ZnO-Schichten auf Glas-Substraten; im Inset ist Abbildung 5.22 nochmals zum Vergleich dargestellt

nicht eindeutig zu bestimmen. Zum einen kann hierfür eine Zunahme der Schichtverspannung mit steigender Sputterleistung verantwortlich gemacht werden, zum anderen scheint auch die Oberflächentopographie einen Einfluss zu haben. Aus der Lage der (0002) Röntgenreflexe in Abbildung 5.18 kann eine Dehnung des ZnO-Gitters entlang der c-Achse berechnet werden; mit steigender Sputterleistung wird der Beugungsreflex zu kleineren Winkeln hin verschoben, es kommt zu einer Dehnung um bis zu 0,77% im Vergleich zum Literaturwert. Durch die kompressive Verspannung des Gitters entlang der c-Achse ändert sich auch die elastische Konstante C_{33} entsprechend [25]:

$$(C_{33})_{Schicht} = 0,99 \cdot (C_{33})_{Bulk} \cdot (1 - e_{zz})^{-4} \quad (5.3)$$

Dabei entspricht $e_{zz} = (c_0 - c) \cdot c_0^{-1}$ und berechnet sich aus der tatsächlichen Gitterkonstante c_0 und der gemessenen c . Eine tensile Schichtverspannung verringert somit die elastische Konstante und führt zu einer Erhöhung des Kopplungskoeffizienten. Die Dehnung des Gitters entlang der c-Achse steigt von 0,38% bei $P_{RF} = 50$ Watt auf 0,77%; dadurch wird die elastische Konstante

um 2,6% reduziert, der Kopplungskoeffizient würde folglich um 2,6% ansteigen. Hier sinkt jedoch der Kopplungskoeffizient mit steigender Sputterleistung. Es muss also ein weiterer Effekt den Kopplungsfaktor beeinträchtigen, und sogar den Effekt der Schichtverspannung kompensieren. Auch in Schichten, die in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch hergestellt wurden, wurde eine tensile Schichtverspannung festgestellt. Diese lag jedoch deutlich unter der in reiner Argon-Atmosphäre hergestellter Schichten; die Dehnung des Gitters betrug hier maximal 0,11%, was eine Erhöhung des Kopplungskoeffizienten um 0,6% bewirken würde, und in Abbildung 5.28 innerhalb des Fehlers liegt.

In beiden Fällen müsste die Dehnung der c -Achse zu einem Anstieg des Kopplungskoeffizienten führen. Da ein hier aber ein deutlicher Abfall dessen zu erkennen ist, muss ein anderer Effekt hier dominant sein.

Es wird vermutet, dass die Oberflächenrauigkeit den Kopplungskoeffizienten beeinflusst und den in Abbildung 5.28 beobachteten Abfall mit steigender Sputterleistung unter Verwendung von reinem Argon-Sputtergas verursacht. Im Inset dieser Abbildung ist der Einfluß der Sputterleistung auf die Oberflächenbeschaffenheit der Probe nochmals dargestellt (siehe Abbildung 5.22). Eine hohe Oberflächenrauigkeit scheint einen Abfall des Kopplungskoeffizienten zu bewirken. In der Literatur wird sowohl eine Dämpfung der Oberflächenwelle mit steigender Schichtrauigkeit, als auch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, also eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit, beobachtet [16, 76]. Alle diese Untersuchungen beschränken sich jedoch auf isotrope Einkristalle, und können daher hier nicht ohne weiteres übernommen werden. Durch die polykristalline Struktur der Schichten kommt es noch zu zusätzlichen Dämpfungs- und Streuerscheinungen an den Korngrenzen, die eine f^4 Abhängigkeit besitzen [38]. Wie ein transmittiertes OFW-Signal durch die Schichtrauigkeit beeinflusst werden kann, ist auch in Abbildung 5.29 gezeigt. Hier tritt nicht nur eine deutliche Dämpfung des transmittierten Signals auf; es kam auch zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu niedrigeren Werten und somit zu einer Verlangsamung der Ausbreitungsgeschwindigkeit um 1,6%.

Im Folgenden wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der OFW auf gesputterten ZnO-Schichten näher betrachtet.

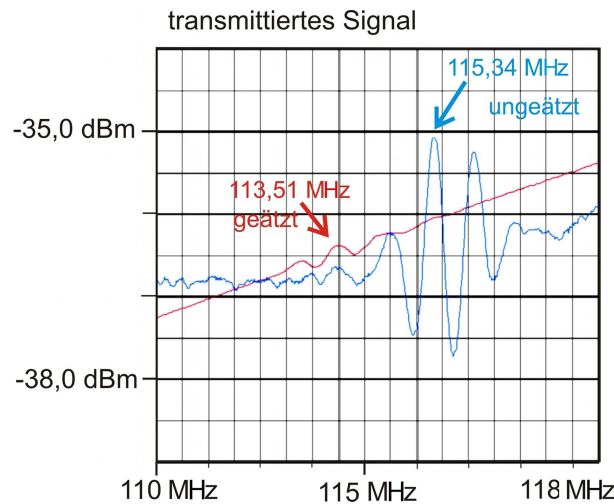


Abbildung 5.29: Transmittiertes Signal auf einer freien Oberfläche für eine glatte ($R_a = 26,8$ nm, blau) und eine durch Ätzen mit $0,05$ M HNO_3 angeraute ($R_a = 49,6$ nm, rot) Oberfläche; beide Proben wurden im selben Prozess hergestellt ($p = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Gasfluss= 28 sccm $_{Ar}$; $P=200$ Watt)

5.2.3 SAW Geschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ist für die OFW-Technologie entscheidend, vor Allem bei der Verwendung der OFW-Bauelemente als Filter. Die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle gibt zusammen mit der Periodizität der IDTs die Anregungsfrequenz vor.

Einfluss der ZnO-Schichtdicke

Die SAW- Geschwindigkeit kann aus der Geometrie des Interdigitaltransducers und der Lage der Resonanzfrequenz aus $f = v_{SAW} \cdot \lambda^{-1}$ bestimmt werden. Für diese Untersuchungen wurde ein IDT mit 50 Fingerpaaren, einer Apertur von $520 \mu\text{m}$ und einer Periodizität von $24 \mu\text{m}$ verwendet. Die Ti/Au (10 nm/ 80 nm) Elektrodenstruktur wurde mittels des eben beschriebenen Lift-off-Prozesses auf die Proben gebracht. In Abbildung 5.30 ist die aus der Lage der Resonanzfrequenz berechnete SAW-Geschwindigkeit für unterschiedlich dicke ZnO-Schichten auf einem Glas-Substrat gezeigt. Mit steigender ZnO-Schichtdicke kommt es zu einem Abfall der SAW-Geschwindigkeit; für einen $0,5 \mu\text{m}$ dicken Film beträgt diese $3150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und fällt mit einem Anstieg der Schichtdicke auf $3,0 \mu\text{m}$ auf einen Wert von $2790 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dieser Abfall der Geschwindigkeit lässt sich durch den wachsenden Einfluss des Substrates mit sinkender Schichtdicke ($d \ll \lambda$) erklären. Mit sinkender Schichtdicke dringt die Rayleighwelle tiefer in das Substrat ein und ein größerer Teil ihrer Energie wird dort lokalisiert. Die Phasengeschwindigkeit der Ober-

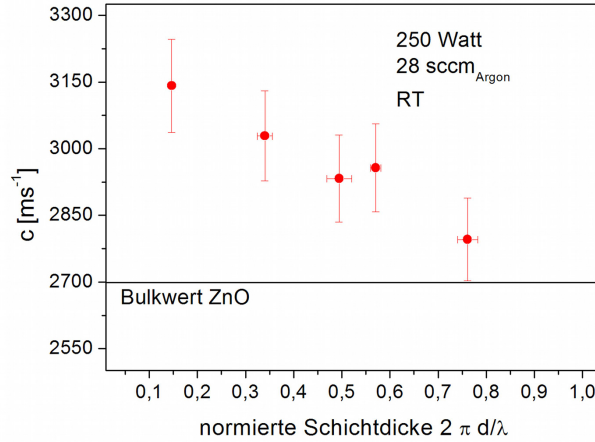


Abbildung 5.30: Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle in Abhängigkeit der ZnO-Schichtdicke auf einem Glas- Substrat

flächenwelle nähert sich der Schallgeschwindigkeit des Substrates an. Eine genauere Beschreibung dieses Effekts wird in der Literatur gegeben [5]. Mit Hilfe von Nanoindent-Messungen nach Oliver und Pharr [68] wurde der E-Modul sowohl der Glassubstrate als auch der ZnO-Filme bestimmt. Mit Hilfer der aus RBS und Profilometermessungen gewonnenen Dichte der ZnO-Schicht ρ und der Poissonzahl μ berechnet sich die Schallgeschwindigkeit c aus:

$$c = 0,9194 \cdot \sqrt{\frac{E}{2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu)}} \quad (5.4)$$

Daraus errechnet sich für die Schallgeschwindigkeit im Substrat ein Wert von $3955 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und für die ZnO Schichten eine Geschwindigkeit von $2649 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. In der Literatur wird der Bulkwert für ZnO mit $2700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [77] angegeben, dieser liegt dicht am berechneten Wert. Die Schallgeschwindigkeit liegt also im Substrat deutlich über der in der gesputterten Schicht; je dicker der gesputterte piezoelektrische Film ist, desto weiter nähert sich die Schallgeschwindigkeit dem Bulkwert von ZnO an.

Für Zinkoxidschichten auf Glas mit einer Dicke unter 500 nm konnte kein messbares Signal detektiert werden. Die kristalline Perfektion der Schicht ist anscheinend noch nicht ausreichend, um eine Oberflächenwelle anzuregen. Die Wahl des Substrats ist somit ebenfalls von großer Bedeutung. So ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der OFW auf einer ZnO/Silizium-Struktur deutlich höher verglichen mit ZnO/Glas [5].

5.3 MODIFIKATION DER GESPUTTERTEN ZINKOXID-SCHICHTEN

Neben der Variation der Prozessparameter können die Schichteigenschaften auch durch eine anschließende Behandlung beeinflusst werden. Im Folgenden soll der Einfluss der Schichtstruktur durch eine anschließende Temper-Behandlung betrachtet werden.

5.3.1 Annealingexperimente

Um die kristalline Struktur der gesputterten Schichten weiter zu verbessern, wurden ZnO-Dünnschichten bei verschiedenen Temperaturen im Ofen ausgeheilt. Durch den Ausheilungsprozess sollen diverse Gitterdefekte mit Hilfe der thermischen Energie annihilieren. Das Tempern erfolgte in einem Ofen (*LE 4/11, Nabertherm*) für drei Stunden in Luft; nach dem Tempern verblieben die Proben im Ofen, bis diese wieder Raumtemperatur erreichten. Die Rockingkurven der (0002) Beugungsreflexe einer solchen Temperreihe werden in Abbildung 5.31 verglichen. Die hier gezeigten Schichten wurden in Anlage 2 bei einem Prozessdruck von $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, einem Gasfluss von 50 sccm_{Ar-O₂} und einer RF-Leistung von 250 Watt bei 800 °C in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (60 : 40) auf Silizium hergestellt. Es ist deutlich zu erkennen,

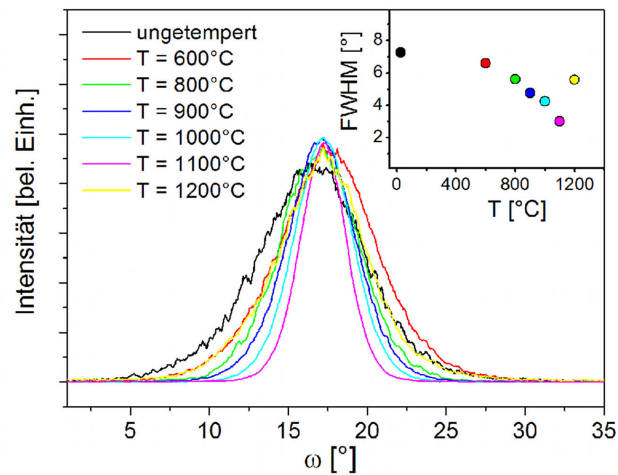


Abbildung 5.31: Halbwertsbreite der Rockingkurve in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur

dass die Halbwertsbreite der Rockingkurve der (0002) Beugungspeaks von $7,26^\circ$ für die ungetemperte Probe mit steigender Annealingtemperatur auf $3,01^\circ$ bis 1100 °C abnimmt. Wird die Probe noch höheren Temperaturen ausgesetzt, verbreitert sich die Halbwertsbreite wieder auf $5,58^\circ$. Eine höhere Annealingtemperatur verbessert also bis zu 1100 °C die Kristallinität

der ZnO-Schichten. Dieser Effekt wird auch von Liu et al. beschrieben [52]. Die Verbesserung der Kristallinität wird ferner von REM Beobachtungen bestätigt. In Abbildung 5.32 sind drei verschiedene Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von gesputterten ZnO-Schichten gezeigt. Aufnahme 5.32a zeigt eine ungetemperte ZnO-Schicht. Diese lässt zwar schon eine hexagonale Struktur der Säulen vermuten, zeigt aber kein gerichtetes Wachstum. Die laterale Größe der Kristallite variiert stark zwischen 80 und 500 nm. Nach dem Annealen der ZnO-Schicht bei 600 °C (5.32b) lässt sich eine geordnetere Struktur erkennen. Die Größe der Kristallite hat sich kaum verändert. Allerdings ist die Größe weniger gestreut und es existieren mehrere große Kristallite. Auch hier ist die hexagonale Struktur der Säulen gut zu erkennen. Nach Tempern der ZnO-Schichten bei 1000 °C in Luft ist ein terrassenförmiges Wachstum erkennbar (siehe Abbildung 5.32c). Die hexagonale Struktur ist sehr deutlich zu erkennen.

Abbildung 5.31 zeigt eine Verschlechterung der kristallinen Qualität bei Ausheiltemperaturen

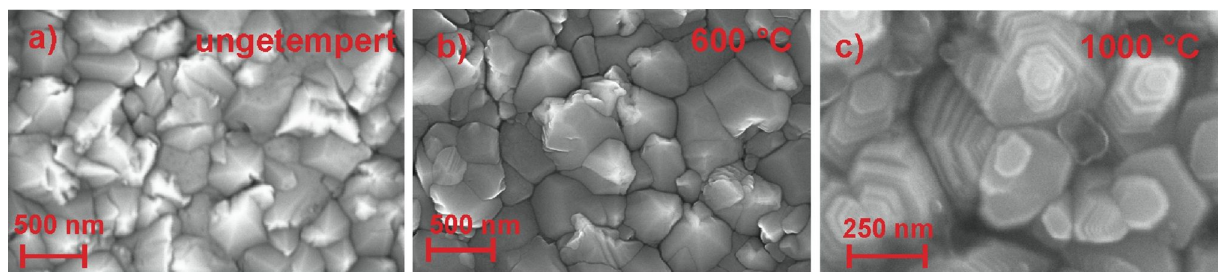


Abbildung 5.32: REM-Aufnahme einer gesputterten ZnO-Schicht, die gar nicht (a), bei 600 °C (b) oder 1000 °C (c) ausgeheilt wurde

über 1100 °C. Dies kann auch in REM Aufnahmen beobachtet werden. In Abbildung 5.33 a) und b) ist der Querschnitt einer bei 1000 °C ausgeheilten Schicht gezeigt; dabei wird einmal die Topographie der Probe (Abbildung a) und einmal der Elementkontrast (b) gezeigt. In beiden Aufnahmen sind Hohlräume zu erkennen, die sich nahe dem Interface an den Korngrenzen gebildet haben. Zwischen diesen Hohlräumen und dem Siliziumsubstrat befindet sich noch eine kompakte Schicht, die, wie im Elementkontrast-Bild erkennbar, ebenfalls eine Zinkoxid-Verbindung ist. Dies wurde auch mit EDX-Messungen bestätigt. In Abbildung 5.33 c) ist die Oberfläche einer bei 1200 °C getemperten Probe dargestellt. Im Vergleich zu der bei 1000 °C ausgeheilten Probe (siehe Abbildung 5.32c) ist hier keine hexagonale Facettierung der Säulen mehr erkennbar; die Schicht wirkt aufgeschmolzen und es haben sich Löcher in der Schicht gebildet. In einer entsprechenden Querschnitts-REM Aufnahmen (siehe Abbildung 5.33 b)) wird der Materialkontrast dargestellt. Am Interface sind keine Hohlräume mehr zu erkennen. Die Schichtdicke ist unregelmäßig und an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der ZnO-Schicht hat sich ein Übergangsbereich gebildet. EDX-Untersuchungen zeigen für diese Grenzschicht ein Sauerstoff-

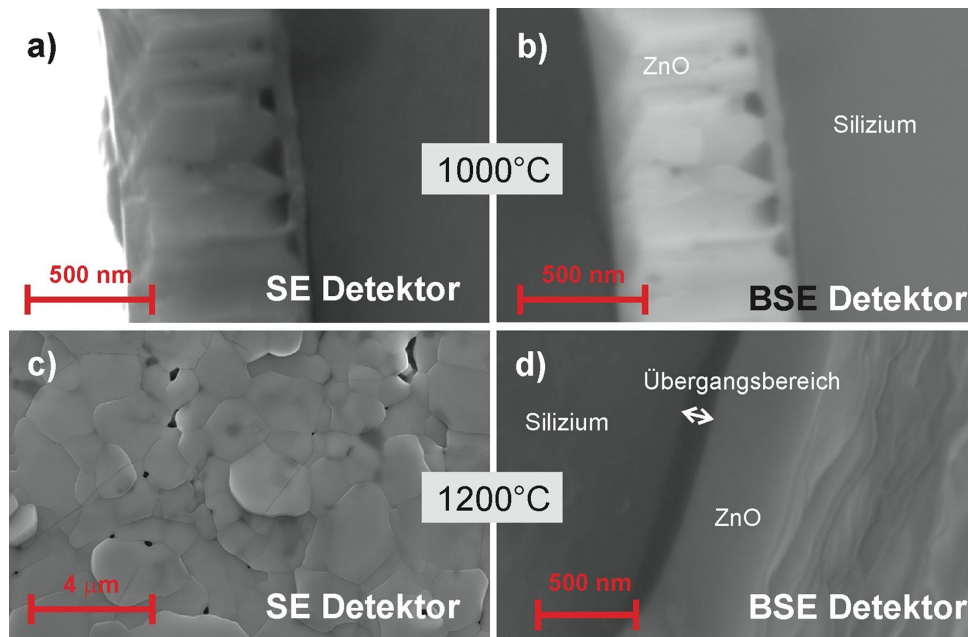


Abbildung 5.33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer bei 1000 °C getemperten Probe (Bild a und b) sowie der Oberfläche (c) und des Querschnitts (d) einer bei 1200 °C getemperten ZnO-Schicht; dabei sind in Bild a) und c) jeweils die Topographie der Probe und Bild b) und d) der Elementkontrast dargestellt

und Silizium-Signal.

In der Literatur wird die Diffusion von Sauerstoff sowohl in einem ZnO-Einkristall [90], als auch in einem Polykristall [27] beschrieben. Hier wird berichtet, dass schon bei einer Ausheiltemperatur von 900 °C sowohl eine Volumendiffusion von Sauerstoff, als auch eine Diffusion entlang der Korngrenzen stattfinden kann. Dabei ist der Anteil der Sauerstoffdiffusion in einem Polykristall entlang der Korngrenzen in einem Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1000 °C um 3 – 4 Größenordnungen größer als der Anteil der Volumendiffusion [70].

An der Grenzschicht zum Silizium befinden sich wie in TEM-Untersuchungen gefunden, amorphe ZnO-Bereiche. Aus diesen Bereichen kann der Sauerstoff auch bei niedrigeren Temperaturen schon abwandern. Unter Betrachtung der Bildungsenthalpie von ZnO und SiO_x kann vermutet werden, dass sich hier eine Silizium-Sauerstoff-Verbindung gebildet hat; die Bildungsenthalpie pro Mol Sauerstoffatom liegt für Siliziumoxid ($-\Delta H_f = 450 - 500 \text{ kJ} \hat{=} 4,66 - 5,18 \text{ eV}$) um ca 50% höher als für Zinkoxid ($-\Delta H_f = 300 - 350 \text{ kJ} \hat{=} 3,1 - 3,6 \text{ eV}$) [29]. Das Zink kann zusammen mit dem Silizium und dem Sauerstoff eine Willemit-artige (Zn_2SiO_4) Phase bilden (die hier nicht detektiert wurde), oder es verbleibt als Zn^0 am Interface [56]; es kommt zur Ausbildung von Hohlräumen. Eine weitere Temperaturerhöhung führt nun zum Aufschmelzen der deutlich unterstöchiometrischen ZnO-Schicht, welche aufgrund des Anteils an metallisch gebundenem

Zink einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als stöchiometrisches ZnO.

Die kristalline Qualität der ZnO-Schichten lässt sich durch nachträgliches Ausheilen deutlich verbessern. Da es oberhalb einer Annealingtemperatur von 400 °C aber zu einem Aufreißen der Schicht kommt, eignen sich diese Schichten nicht für piezoelektrische Anwendungen. Diese Beobachtungen werden auch in der Literatur bestätigt. Gupta und Hickernell beschreiben ebenfalls ein Aufbrechen der gesputterten Schicht ab einer Ausheiltemperatur über 400 °C; durch den Prozess der Koaleszenz kleinerer Kristallite kommt es zur Bildung von Mikrorissen entlang von Korngrenzen und für höhere Ausheiltemperaturen zu einem Anstieg der mittleren Oberflächenrauigkeit [24, 30].

5.3.2 Ätzexperimente

Der Einfluss der Schichtrauigkeit auf die piezoelektrischen Eigenschaften wurde schon in Kapitel 5.2.2 beobachtet. Eine Verbesserung der Rauigkeit verhindert eine Abschwächung des Transmissionssignals und eine Verschiebung der Anregungsfrequenz, wie sie in Abbildung 5.29 gezeigt wurde. Auch kann durch den Ätzprozess eine Aussage über die kristalline Qualität der Schichten getroffen werden; amorphe und defekte Strukturen werden aufgrund ihrer niedrigeren Bindungsenergie leichter entfernt. In Abbildung 5.34 ist sowohl die Rauigkeit R_a und R_q , als auch die

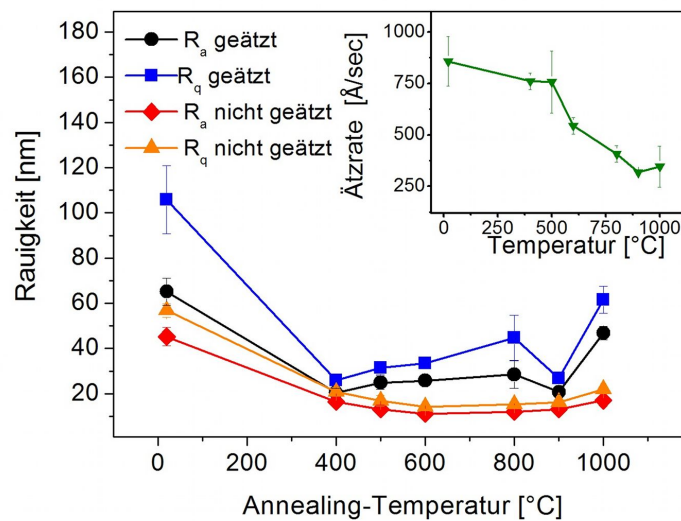


Abbildung 5.34: Rauigkeit von geätzten und ungeätzten ZnO-Schichten, welche bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt wurden und die entsprechenden Ätzraten

Ätzrate für bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilten ZnO-Schichten dargestellt. Die hier

gezeigten Proben wurden mit Hilfe von 25%iger HNO_3 Säure für jeweils 60 sec tauch-geätzt. Wie auch schon in den XRD- und REM-Untersuchungen an bei höheren Temperaturen ausgeheilten ZnO-Schichten bestätigt sich hier eine Verbesserung der kristallinen Güte der Schichten; die Ätzrate sinkt bei steigender Ausheiltemperatur. Durch das Tauchätzen kam es für alle Ausheiltemperaturen zu einem Anstieg der Schichtrauigkeit. Dieser Effekt wurde für sowohl für Salzsäure (0,01 M und 0,05 M) als auch für Salpetersäure (0,05 M und 0,1 M) beobachtet. In der Literatur wird für beide Ätzlösungen beschrieben, dass durch einen selektiven Ätzangriff einzelne Gruppen von Kristallitsäulen entfernt werden können, während andere Säulen nur langsam abgetragen werden. Dadurch entstehen Löcher in der Schicht, die sich an den Korngrenzen der Säulen bis zum Substrat hin ausbreiten können [45, 33]. Die Schichten erfahren also immer eine Zunahme der Rauigkeit. Der genaue Prozess des selektiven Ätzangriff an die Kristallitsäulen des ZnO Polykristalls ist nicht genau geklärt [34] und soll hier auch nicht weiter betrachtet werden. Die chemischen Abläufe während dem Ätzprozess werden in [72] aufgezeigt. In dieser Arbeit wurde der Ätzprozess dazu verwendet, um den Einfluss der Rauigkeit auf die piezoelektrischen Eigenschaften aufzuzeigen und auch den Einfluss auf das Mischverhalten in mikrofluidischen Experimenten zu evaluieren.

5.4 MIKROFLUIDIK AUF GESPUTTERTEN ZINKOXID-SCHICHTEN

Für mikrofluidische Experimente wurden die ZnO-Chips auf einen Trägerchip (siehe Abbildung 5.35) geklebt und die Elektroden mit Hilfe von Aluminium - Drähten auf die Trägerchipkontakte gebondet. Der OFW-Chip wurde mit Wärmeleitpaste auf einen Kupferblock geklebt, welcher über ein Kühlsystem von unten auf einer konstanten Temperatur von 12 °C gehalten wurde, um ein Abdampfen der zu mischenden Testflüssigkeit zu vermeiden. Zur Visualisierung der Strömung im Tropfen wurden fluoreszierende Beads mit einem Durchmesser von 4,6 μm in die Flüssigkeit gegeben.

Zur Erzeugung des HF Signals wurde ein Netzwerkgenerator (SMP 02, *Rhode & Schwarz*) mit

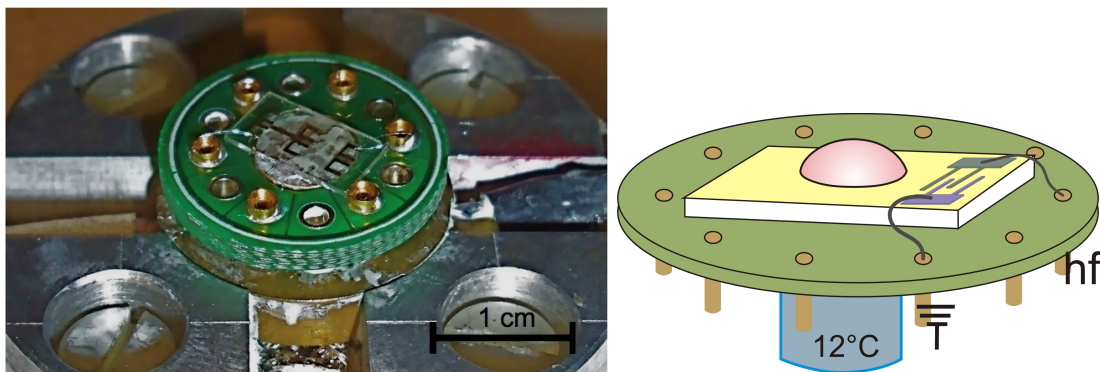


Abbildung 5.35: Fotografische und schematische Darstellung des Trägerchips mit Kühlfinger und aufgeklebtem ZnO-Chip, der IDT ist über Bonddrähte mit der Erde bzw. Hochfrequenzspannung verbunden

einem Frequenzbereich von 10 MHz - 20 GHz und einer Leistung von bis zu 19 dBm verwendet. Der Mischversuch wurde mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops (*Hund*) beobachtet. Die Bearbeitung der Filme erfolgte mit den freien Softwarepaketen *ImageJ* und *Virtual Dub*.

In mikrofluidischen Experimenten muss zwischen zwei verschiedenen Versuchsbedingungen, dem freien Tropfen und dem gedeckelten Tropfen, unterschieden werden. Beide Bedingungen sind schematisch in Abbildung 5.36 dargestellt. Im Vergleich zum freien Tropfen ist der Anteil der freien Oberfläche im gedeckelten Versuchsaufbau sehr gering gehalten. Die Glasabdeckung verursacht zusätzliche Randbedingungen für die Strömungsgeschwindigkeiten und zusätzliche Reflexionen an dem Glasdeckel.

Dieses System kommt in dem in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Hybridisierungsbooster zum Einsatz; die Durchmischung der Flüssigkeiten findet hier in einem abgeschlossenen Reservoir statt.

Der gedeckelte Tropfen ermöglicht eine bessere Visualisierung der Strömungsprofile, erschwert aber im Allgemeinen die Durchmischung. Verschiedene Experimente und Simulationen zu beiden

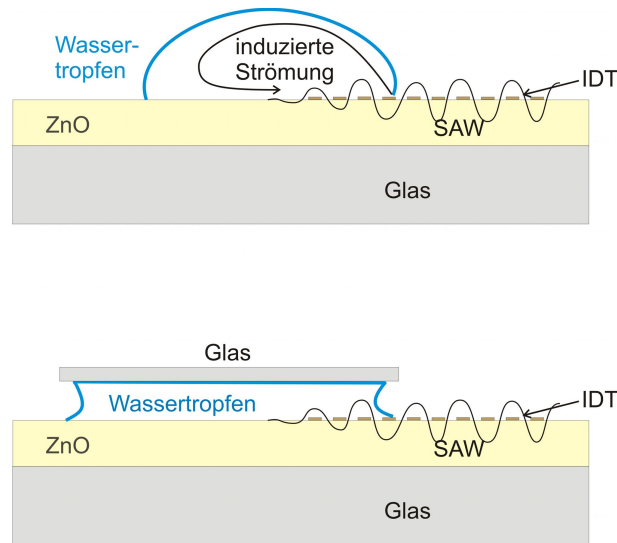


Abbildung 5.36: Mischexperimente in einem freien und einem gedeckelten Tropfen

Versuchsaufbauten auf LiNbO_3 sind in [23] gegeben.

5.4.1 Einfluss der verwendeten IDT Struktur

Der Einfluss der Geomerie des IDT beschränkt sich nicht nur auf die Wellenlänge der erzeugten Oberflächenwelle; ebenso die Anzahl der Fingerpaare und die Endlichkeit der Apertur des IDTs haben einen starken Einfluss auf die Ausbreitung der Oberflächenwelle. So kann jeder Punkt der Fingerstruktur als Ausgangspunkt einer Kugelwelle angesehen werden (Huygensches Prinzip) und es kommt zu einem Interferenzbild der Amplitudenverteilung, das der Fraunhofer oder Fresnel Beugung entspricht [81].

Es wurden verschiedene Mischgeometrien getestet. Dafür wurden unter Anderem finite-Elemente-Simulationen an einem c -Achsen-orientierten Zinkoxid-Einkristall durchgeführt, um die Ausbreitung der Oberflächenwelle und die an den IDT-Fingern auftretenden Beugungserscheinungen zu evaluieren. In Abbildung 5.37 sind zwei Schallpfadausbreitungen für unterschiedliche IDT-Geometrien zu sehen. An den Kanten der IDT Finger kommt es zu Reflexionen, welche bedingt durch den Fingerabstand von $\frac{\lambda}{2}$ in Hin- und in Rückrichtung eine Phasenverschiebung von 2π erfahren; konstruktive Interferenz findet statt, welche zu erheblichen Verlusten bei der Transmission führen kann. Da der Verjüngungsfaktor, der den Zusammenhang zwischen der kleinsten und größten Periodizität des gefächerten IDTs darstellt und ebenfalls einen starken Einfluss auf die Intensität der Oberflächenwelle besitzt [62], für beide IDT Geometrien identisch ist, muss die Anzahl der Fingerpaare für die unterschiedlichen Beugungsbilder verantwortlich sein.

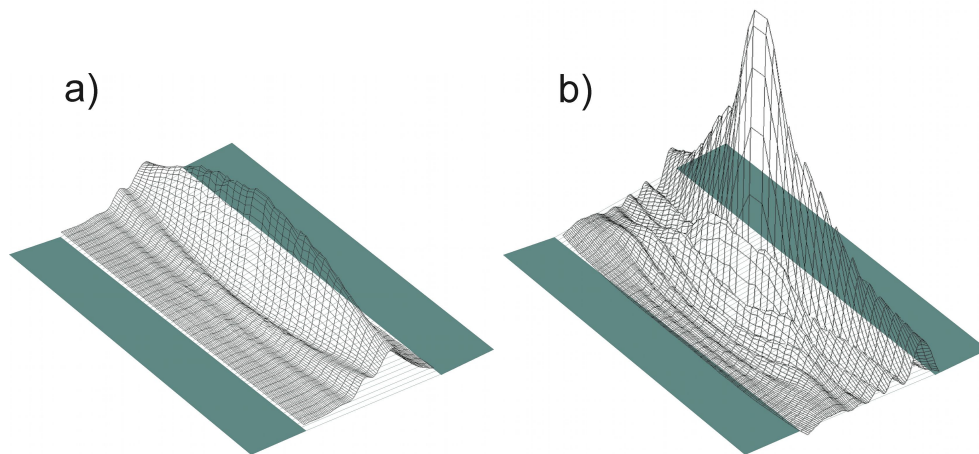


Abbildung 5.37: Simulation der Schallpfadausbreitung auf einer gefächerten Fingerstruktur ($23,2 \mu\text{m} - 26,7 \mu\text{m}$) mit einer Apertur von $1000 \mu\text{m}$ für a) 45 Fingerpaare und b) 90 Fingerpaare; die Oberflächenwelle wurde mit einer Wellenlänge von $24,4 \mu\text{m}$ angeregt. Die Lage des IDTs ist schematisch angedeutet.

Je höher die Anzahl der Fingerpaare ist, desto stärker tritt eine Beugungserscheinung auf, und die Intensität der Oberflächenwelle fällt stärker ab. Bei 45 Fingerpaaren kommt es zu einem langsameren Abfall der Intensität: da aber auch weniger OFW angeregt werden und weniger konstruktive Interferenz durch die Reflexion der Wellen an den einzelnen Fingern stattfindet, ist die auftretende maximale Intensität deutlich geringer als bei 90 Fingerpaaren. Will man eine gleichmäßigere Ausbreitung der OFW erzielen, so eignen sich also weniger Fingerpaare; um eine höhere Intensität auf dem IDT zu bekommen, sollte die Anzahl der Fingerpaare höher gewählt werden.

Da die Intensität der SAW und somit auch die akustomechanische Kopplung in die Flüssigkeit auf dem IDT am größten ist (siehe Abbildung 5.37 b), sollten Mischexperimente direkt auf dem IDT durchgeführt werden.

In Experimenten bestätigte sich der Einfluss der Fingeranzahl auf die OFW-Intensität; so konnte in einem Mischversuch eines freien Tropfens ($2,5 \mu\text{l}$) auf dem IDT mit 90 Fingerpaaren schon bei einer Anregungsleistung von 2 dBm das Einsetzen einer Strömung in der Flüssigkeit beobachtet werden, auf einem IDT mit 45 Fingerpaaren setzte diese erst ab 4,8 dBm ein. Platzierte man den Tropfen in einem Abstand von etwa 1 mm neben dem IDT konnte für beide Fälle eine sichtbare Strömung erst ab einer Anregungsleistung von $> 16 \text{ dBm}$ beobachtet werden. Die hier verwendeten gefächerten IDTs besaßen eine Apertur von $2 \mu\text{m}$ und einen Fingerpaarabstand von $23,2 - 26,7 \mu\text{m}$. Die Messungen neben dem IDT sind jedoch nicht aussagekräftig für die IDT Struktur, da neben dessen Geometrie hier die Schichtstruktur einen großen Einfluss besitzt. Dies soll im Folgenden näher beleuchtet werden.

5.4.2 Einfluss der polykristallinen Struktur auf das Mischverhalten

Da die polykristalline Struktur der gesputterten ZnO-Schichten, wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt, einen starken Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften besitzt, ist anzunehmen, dass auch das Mischverhalten dadurch beeinflusst wird. Im Folgenden werden dazu Mischexperimente direkt auf und neben dem IDT gezeigt.

Mischen auf dem IDT: In Abbildung 5.38 ist ein Mischversuch eines freien Tropfens auf einem gefächerten IDT gezeigt. Der verwendete IDT befindet sich hier auf der ZnO-Schicht und besitzt einen variablen Fingerabstand von $23,226,7\mu\text{m}$ und eine Apertur von $500\mu\text{m}$. Bei einer Anregungsfrequenz von 98 MHz (Abb. 5.38a) wird eine Oberflächenwelle am linken Ende des IDTs erzeugt und der Schallpfad trifft somit seitlich auf den Tropfen. Erhöht man nun die Anregungsfrequenz auf 110 MHz, so wandert der Schallpfad zu kleineren Wellenlängen und somit nach rechts (siehe Abbildung 5.41b); der Schallpfad trifft nun mittig auf den Tropfen. In beiden Fällen betrug die Anregungsleistung 16 dBm. Für beide Situationen entstehen typische Strömungsbilder, die auch mit sowohl Simulationen als auch Experimenten auf LiNbO_3 vergleichbar sind. In Abbildung 5.39 ist das experimentelle und simulierte Ergebnis des Mischverhaltens

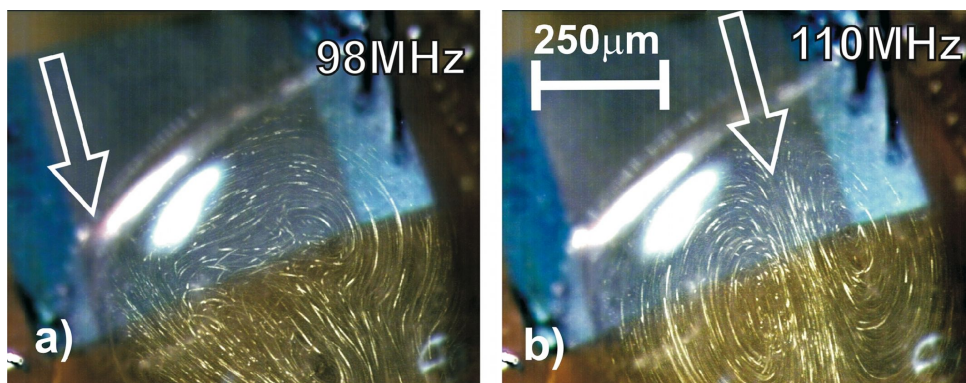


Abbildung 5.38: Mischversuch mit einem freien Tropfen auf einer IDT/ZnO/Si-Struktur unter Verwendung eines gefächerten IDTs

eines Tropfens auf LiNbO_3 gezeigt [23]. Auch hier wurde der Tropfen einmal seitlich (Bild 5.39a) und einmal mittig (Bild 5.39b) getroffen. Sowohl das Experiment als auch die Simulation zeigen ähnliche Strömungslinien wie im oben gezeigten Mischexperiment. Die polykristalline Struktur hat in diesem Mischversuch also keinen Einfluss auf das Mischverhalten verglichen mit einem Einkristall. Da sich der Tropfen nahe am IDT befindet, tritt hier die durch die polykristalline

Struktur des ZnO bewirkte Streuung und Dämpfung der OFW in den Hintergrund, und das Strömungsbild gleicht dem auf einem LiNbO₃-Einkristall.

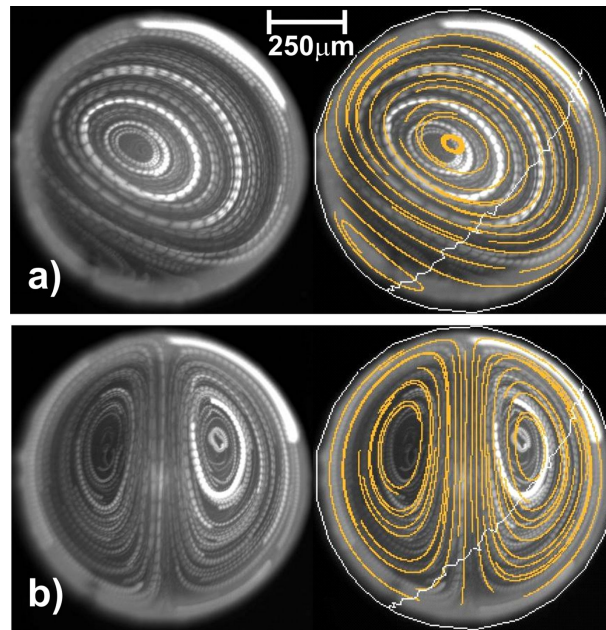


Abbildung 5.39: Draufsicht auf experimentelle Strömungsbilder in einem freien Tropfen und die Überlagerung mit simulierten Strömungsprofilen auf einem LiNbO₃-Einkristall (aus [23])

Mischen neben dem IDT Im Folgenden wurde der Tropfen neben den IDT platziert. In Abbildung 5.40 ist ein Mischversuch auf einer ZnO/SiO₂/IDT/Glas-Struktur bei unterschiedlichen Frequenzen gezeigt. Der Tropfen befand sich in einem Abstand von etwa 2 mm neben dem IDT; dieser besaß einen konstanten Fingerpaarabstand von 24 µm, 50 Fingerpaare und eine Apertur von 520 µm. Zur Veranschaulichung des Strömungsverlaufs wurden jeweils 80 aufeinanderfolgende Bilder des Filmes übereinandergelegt (dies entspricht einer Sekunde Realzeit im Video) und das Bild invertiert. Die Strömungsverläufe unterscheiden sich stark vom Einkristall; bereits eine geringfügige Änderung der Anregungsfrequenzen bewirkt eine Änderung des Strömungsprofils und somit deutlich unterschiedliche Mischmuster. Eine Auswertung der Grauskalenwerte zur Quantisierung der Mischeffizienz zeigt jedoch, dass bei einer Anregungsfrequenz von 114 MHz die beste Durchmischung des Tropfens stattfindet. Dieser Wert liegt nahe bei der gemessenen Resonanzfrequenz des IDTs (113,8 MHz).

Messungen mit einem gedeckelten Flüssigkeitstropfen zeigten ebenfalls deutliche Unterschiede im Strömungsprofil in Abhängigkeit von der Mischposition des Tropfens auf dem ZnO-Mischerchip. Abbildung 5.41 zeigt zwei unterschiedliche Mischversuche auf dem selben ZnO/SiO₂/IDT/Glas-

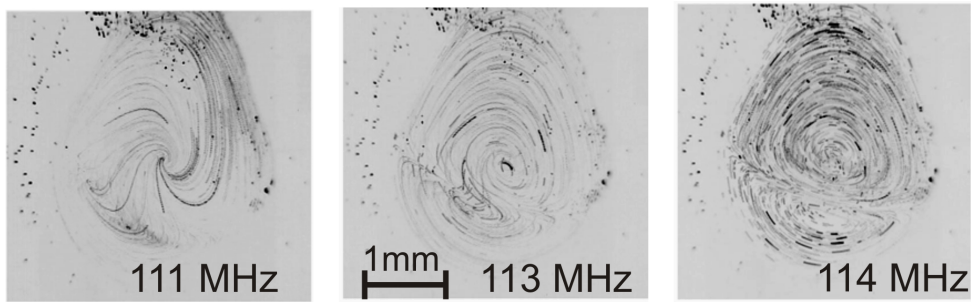


Abbildung 5.40: Mischversuch auf einer ZnO/SiO₂/IDT/Glas-Struktur, der IDT besitzt einen konstanten Fingerpaarabstand von 24 μm , der Tropfen befindet sich neben dem IDT

System, einmal direkt auf dem IDT und einmal in einem Abstand von etwa 3 mm. Die hier

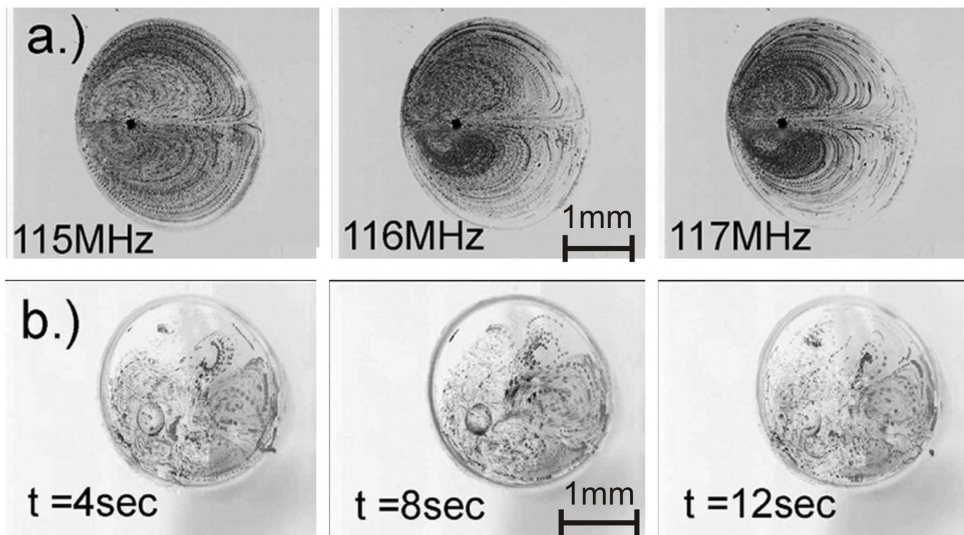


Abbildung 5.41: Mischen auf (Bild a) und neben dem IDT (Bild b)

verwendete IDT Geometrie entspricht der in Abbildung 5.40 verwendeten Struktur, die Anreizungsleistung betrug 16 dBm. Es wurden jeweils 80 Einzelbilder des Mischvideos überlagert und das daraus resultierende Bild invertiert. Abbildung 5.41a zeigt das entstandene Strömungsprofil auf dem IDT. Auch hier konnte für drei verschiedene Frequenzen eine Durchmischung des Tropfens bewirkt werden; das Strömungsprofil zeigt ein stark laminares Verhalten. Die einzelnen Strömungslinien kreuzen sich hier nicht. Die beste Durchmischung des Tropfens wurde bei einer Frequenz von 115 MHz erreicht.

Abbildung 5.41b zeigt keinerlei Ähnlichkeit im Strömungsprofil mit Abbildung 5.41a. Hier wurde

die Anregungsfrequenz konstant bei 115 MHz gehalten und das Mischbild schien sich hier mit der Zeit zu ändern. Die Ursache des variierenden Strömungsprofils in Abbildung 5.41 und 5.40 muss in der polykristallinen Struktur des Zinkoxids liegen. Durch eine Streuung der Oberflächenwellen an den Korngrenzen und durch eine zusätzliche Dämpfung durch die Oberflächenrauigkeit wird das Mischverhalten stark beeinflusst. In Kapitel 5.2 Abbildung 5.29 wurde eine Frequenzverschiebung und eine Dämpfung des Resonanzsignals durch das Anrauen der Oberfläche festgestellt. Durch die auftretenden Streuerscheinungen der OFW könnten auch weitere Phänomene, wie zum Beispiel Schwebungseffekte, auftreten.

Die einzelnen Korngrenzen der polykristallinen Schicht dienen als Streuzentrum und können somit helfen, die OFW in den Tropfen einzukoppeln. Das kann die Wirbel in Abbildung 5.41 erklären, die auch in der Mitte des Tropfens beobachtet werden.

5.4.3 Einfluss der strukturellen Eigenschaften auf das Mischverhalten

Wie in Abbildung 5.37 schon gezeigt, ist die Intensität der OFW-Amplitude auf dem IDT am stärksten. Eine maximale Durchmischung der Flüssigkeit wird also direkt auf dem IDT vermutet. Mit Hilfe der Software *imagej* kann die Anzahl der sichtbaren fluoreszierenden Beads im Tropfen

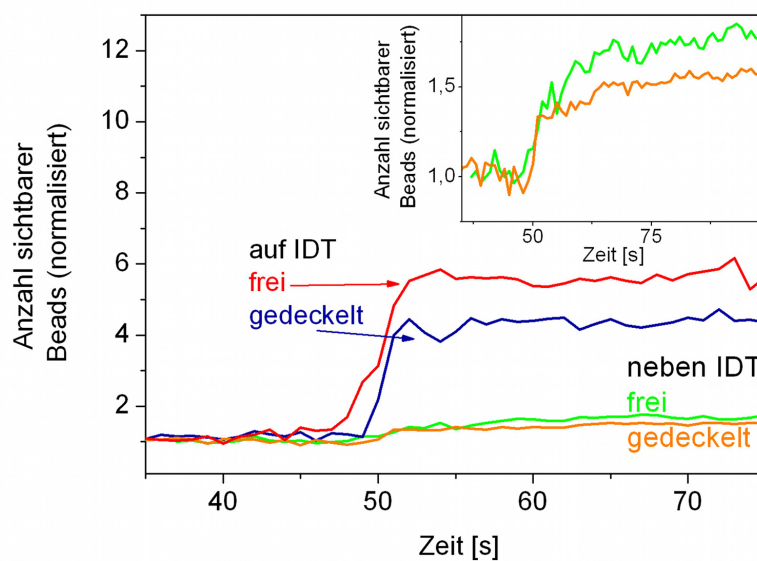


Abbildung 5.42: Normierte Anzahl der sichtbaren Beads in Abhängigkeit der Versuchszeit für Mischversuche auf und 3 mm neben dem IDT, jeweils für einen freien Tropfen und einen gedeckelten Tropfen; im Inset ist die Vergrößerung des Mischexperiments neben dem IDT nochmals aufgezeigt

bestimmt werden. In Abbildung 5.42 ist die Anzahl der sichtbaren Beads in Abhängigkeit der Zeit für vier verschiedene Mischversuche gezeigt. Da versuchsbedingt nicht immer die selbe Menge an Beads der Flüssigkeit beigemischt wurden, wird die Anzahl der Beads für alle Versuche auf den Startwert normiert. Die Zahl der Beads wurde für jeden Videoframe einzeln bestimmt. Die hier gezeigten Fluidikexperimente wurden auf einem ZnO/SiO₂/IDT/Glas-System durchgeführt. Der Fingerpaarabstand des IDTs betrug 24 μm und die Apertur 520 μm , es wurden 50 Fingerpaare verwendet. Die Resonanzfrequenz betrug 109 MHz und die Anregungsleistung 12 dBm, das Signal wurde nach 50 s zugeschaltet.

Die Durchmischung auf dem IDT unterscheidet sich deutlich von der Durchmischung neben dem IDT durch einen stärkeren Anstieg der Anzahl der sichtbaren Beads. Nach etwa 5 s gibt es keine weitere signifikante Änderung der Anzahl der sichtbaren Beads. Im freien Tropfen werden mehr Beads gezählt als im gedeckelten Tropfen. An der Glas-Abdeckung des Tropfens kommt es während des Mischverlaufs zu einem vermehrten Ansammeln der Beads, die nicht mehr einzeln aufzulösen sind, es werden weniger Teilchen im Vergleich zum freien Tropfen detektiert.

Mischversuche neben dem IDT weisen bei gleicher Anregungsleistung einen deutlich schwächeren Anstieg der einzeln detektierten Beads auf. Durch die starke Streuung und Abschwächung der OFW ist hier Mischleistung schlechter als auf dem IDT. Im Inset von Abbildung 5.42 ist ein vergrößerter Graph alleine für diesen Mischversuch gezeigt. Hier kommt es zu keiner Sättigung der Bead-Anzahl, was darauf hinweist, dass der Mischversuch noch nicht abgeschlossen ist. Eine deutliche Verbesserung der Mischleistung kann durch eine stärkere Anregungsleistung erzielt werden.

5.4.4 Tests in der Anwendung

Um die Eignung gesputterter Zinkoxid-Filme auf Glas für analytische Zwecke zu testen, wurde als Testsystem eine Hybridisierungsstation der Firma *Advantix* gewählt. Dieses System (*Array Booster*) wird zur Inkubation von PCR Produkten verwendet (siehe Kapitel 2.3.2) und basiert auf einem akustisch getriebenen Fluidik-Mischsystem. Als piezoelektrisches Material wird hier üblicherweise ein LiNbO_3 -Einkristall verwendet, der in eine Mischkarte eingeklebt wird. Dieser Mischerchip wurde durch ein strukturiertes Glaschip ersetzt; auf die IDTs wurde eine ZnO-Schicht gesputtert (Herstellungparameter: $p = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar; Gasfluss = 28 sccm_{Ar-O₂}; P=200 Watt). Die Kontaktierung der IDT Struktur erfolgt durch Federkontakte. Auf der Mischkarte befindliche Abstandshalter sorgen für eine Kanalbreite von 5 μm . Durch vier Zugänge wurde die zu mischende Flüssigkeit (etwa 42 μl) pipettiert. Abbildung 5.43 zeigt den zeitlichen

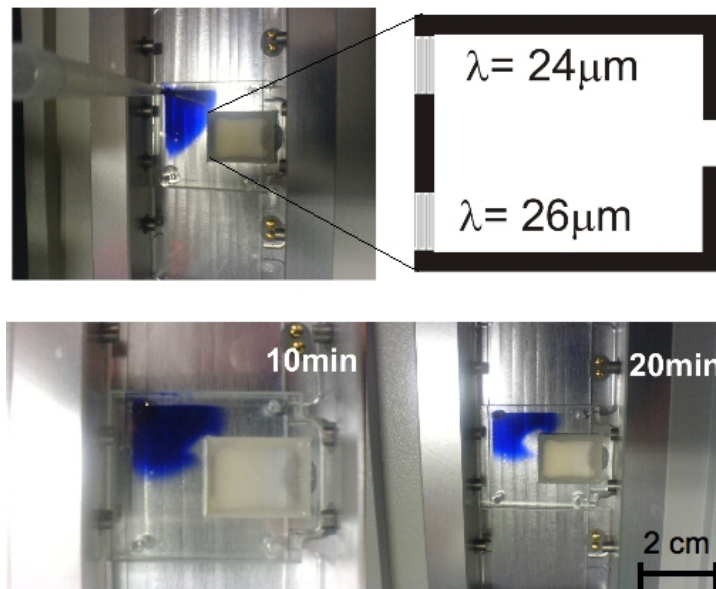


Abbildung 5.43: Mischexperimente mit Hybridisierungspuffer und Tinte in einem Hybridisierungssystem und die dazu verwendete Standard-Chipgeometrie der Firma *Advantix*

Verlauf eines Mischexperiments und die dazu verwendete Mischgeometrie. Diese Geometrie entspricht der Standardgeometrie dieses Geräts. Zur Visualisierung der Durchmischung wurden 5 μl Tinte zu 40 μl Hybridisierungslösung (*Advahyb AT100*) zugegeben. Die hier verwendeten IDTs bestanden aus jeweils 20 Fingerpaaren mit einer Apertur von 2 mm. Der Fingerpaarabstand betrug 24 μm bzw. 26 μm . Die Zinkoxid-Schicht wurde direkt auf den IDT mit einer Pufferschicht aus Siliziumoxid aufgebracht. Die Anregungsfrequenzen betrugen abwechselnd 144,5 MHz und 155,5 MHz; die Anregungsleistung betrug 20 dBm. Während des Versuchs wurde die Mischer-

karte über einen Temperaturregler auf 42°C gehalten, was der Betriebstemperatur in einem gängigen Hybridisierungsexperiment entspricht.

Die gesputterte ZnO-Schicht besaß hier eine Dicke von 0,6 μm und entsprechend Abbildung 5.30 eine zu niedrige Schallgeschwindigkeit, um mit den vorgegeben Werten (Anregungsfrequenz und Wellenlänge) eine Oberflächenwelle anzuregen. Trotzdem ist nach 20 Minuten schon ein Einfluss des IDTs auf die Umgebung zu erkennen. Hier wird wieder ein Vorteil der polykristallinen Struktur der ZnO-Schicht deutlich: Aufgrund der fasertexturierten Struktur existiert keine Vorzugsrichtung für die Anregung der OFW und die Resonanzfrequenz ist (vor Allem unter Verwendung weniger Fingerpaare) deutlich verbreitert im Vergleich zu einem Einkristall. In Abbildung 5.44 ist das transmittierte Signal einer Vergleichsprobe dargestellt. Das Anregungs-

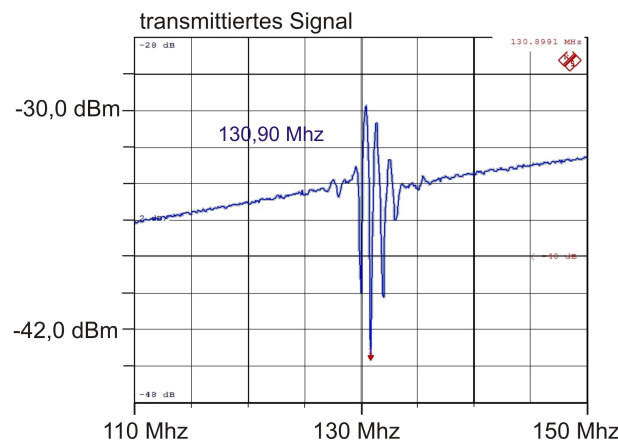


Abbildung 5.44: Transmittiertes Signal einer ZnO-Schicht. Die Herstellungsparameter dieser Schicht sind mit denen in Abbildung 5.43 gezeigten Schicht identisch. Zur OFW Anregung wurde ein IDT mit $\lambda = 24 \mu\text{m}$, $N = 45$ und einer Apertur von $520 \mu\text{m}$ verwendet

signal verläuft hier über einen Frequenzbereich von 8,5 MHz; das stärkste Signal wird bei einer Frequenz von 130 MHz erreicht. Das hier gezeigte Signal wurde jedoch mit einem IDT angeregt, der eine geringere Apertur und deutlich mehr Fingerpaare besitzt. Eine Verbreiterung der Apertur und Verringerung der Fingerzahl führt zu einer weiteren Verbreiterung des Resonanzsignals, aber auch zu einer deutlichen Abschwächung [81].

Um die Toleranz gegenüber einer abweichenden Schichtdicke zu vergrößern, wurde eine weitere IDT Struktur genutzt, wie in Abbildung 5.45 dargestellt. Nach 20 Minuten ist ein Strömungspfad erkennbar. Der hier verwendete gefächerte IDT besitzt eine Apertur von $600 \mu\text{m}$ und 40 Fingerpaare; der Fingerpaarabstand variiert von $23,2 - 26,9 \mu\text{m}$. Als Anregungsfrequenz wurde zwischen 120 MHz und 128 MHz abgewechselt. Die gefächerte Struktur erlaubt so ZnO-Schichtdicken bis zu $2,5 \mu\text{m}$, resultiert aber leider auch in einer deutlich geringeren OFW-

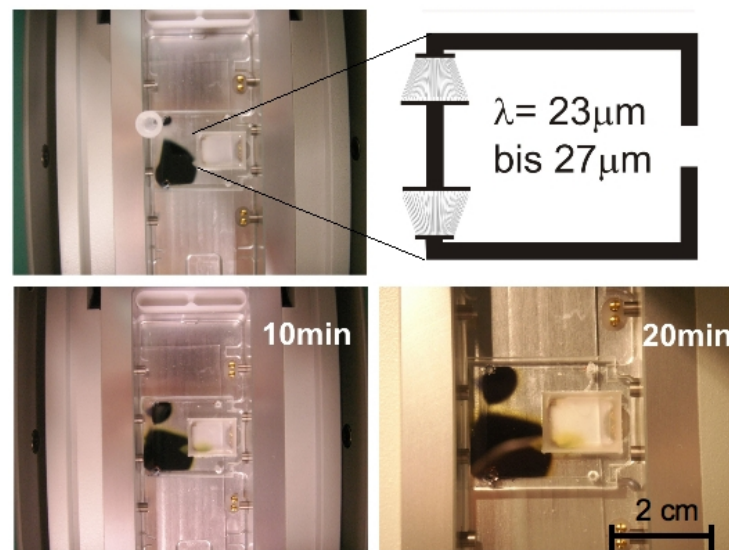


Abbildung 5.45: Mischexperimente mit Hybrisierungspuffer und Tinte in einem Hybridisierungssystem und die dazu verwendete modifizierte IDT-Geometrie

Intensität [62]. Um die Mischresultate noch weiter zu verbessern, wäre eine Modifikation der Elektronik des Hybridisierungssystems notwendig, die nur Anregungsfrequenzen zwischen 120 und 170 MHz erlaubt. Niedrigere Anregungsfrequenzen erlauben dickere ZnO-Schichten mit verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften. Eine Verkleinerung der IDT-Struktur ist hier nicht von Vorteil, da dies aufwändigere Strukturierungsprozesse bedeuten würde.

Für Hybridisierungsexperimente wurden einsträngige DNA-Sonden mit einer Länge von 50 Nucleobasen auf Epoxy-beschichtete Glas-Objektträger in einem Raster von 10×10 Punkten aufgebracht. Der Hybridisierungslösung *Advahyb* wurde eine bestimmte Konzentration an fluoreszenzmarkierten Oligos ($5'$ -Cy3-GGG CTC AAA GAG ATA GCC CAG AGA TGC- $3'$) beigemischt.

In Abbildung 5.46 ist die fluoreszenzmikroskopische Aufnahme zweier gepunkteter Glas-Slides nach 2 h Inkubation mit 120 nM konzentrierter Oligo-Hybridisierungslösung gezeigt. Es lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Glas-Slides erkennen; sowohl die Intensität der Signale als auch deren Homogenität ist durch die Verwendung eines ZnO-Mischerchips deutlich verbessert worden. Ohne OFW-Agitation lagern sich nur die Oligonucleotide an die Sonden an, die sich in unmittelbarer Nähe einer jeweiligen Sonde befinden, deren Abstand zur Sonde also kleiner ist als die Oligo-Diffusionslänge. Mit OFW-Agitation wird eine laminare Strömung in der Flüssigkeit verursacht, die es auch Oligonucleotiden aus einem größeren Bereich erlaubt, sich an

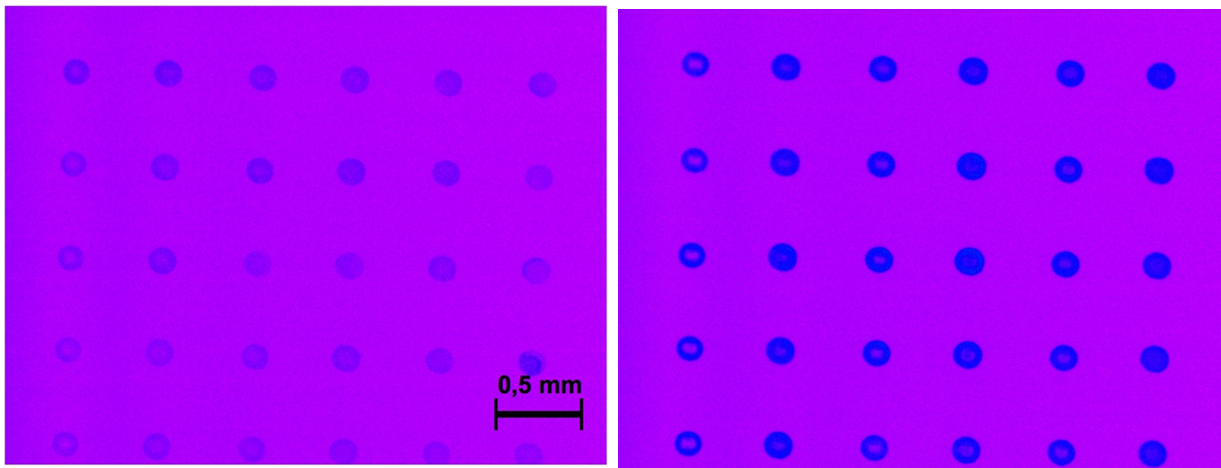


Abbildung 5.46: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (falschfarben) zweier gepunkteter Glas-Objektträger nach 2 h Inkubation ohne (links) und mit (rechts) OFW-Agitation(entspricht Slide 8 und 9 aus Tabelle 5.5)

eine Sonde zu binden. Das resultierende fluoreszierende Signal wird stärker. Dies wird auch in Abbildung 5.47 deutlich; hier ist das gemittelte Signal-Rausch-Verhältnis für die verschiedenen Hybridisierungsexperimente gegeben. Das Signal-Rausch-Verhältnis gibt hier an, wie stark sich das fluoreszierende Signal vom Hintergrund hervorhebt. Ein Verhältnis von 1 gibt an, dass sich der Grauwert des Signals vom Untergrund nicht unterscheidet. Alle Fluoreszenzbilder wurden unter identischen Mikroskop-Bedingungen aufgenommen; der Hintergrund aller Bilder wurde auf einen festen Wert normiert. Zur Auswertung der Fluoreszenzbilder diente das freie Softwareprogramm *Gwyddion*. Da hier über alle Signalpunkte gemittelt wurde, liefert der Fehler hier eine Aussage über die Homogenität der Signale. Ein großer Fehler bedeutet, dass die einzelnen Signale stärker vom gemittelten Wert abweichen. Mit steigender Konzentration der fluoreszenzmarkierten Oligos in der Hybridisierungslösung steigt auch das Signal-Rausch-Verhältnis (Slide 1 bis 4). Die Konzentration wurde so gewählt, dass im Fluoreszenzmikroskop eine Sättigung von ungefähr 20% der Maximalintensität erreicht wurde; so konnte eine Übersättigung des Signals, die einen Vergleich unmöglich machen würde, vermieden werden. Eine Oligo-Konzentration von 120 nM erwies sich dafür als geeignet und wurde im Weiteren nicht verändert. Eine längere Inkubationszeit (Slide 5) brachte auch eine leichte Verbesserung des Signals, die jedoch im Bereich des Fehlers vernachlässigt werden kann. Für die Vergleiche mit und ohne OFW-Agitation wurde daher die kürzere Inkubationszeit verwendet. Die Ursache der großen Abweichung der Signalstärken von Slide 7 verglichen mit Slide 5 ist unbekannt. Es lässt sich jedoch sagen, dass ein deutlicher Unterschied zwischen Slide 6 und 7 bzw. 8 und 9 erkennbar ist. In beiden Fällen resultiert die OFW in einem höheren Signal-Rausch-Verhältnis; für die Standard-IDT-Struktur

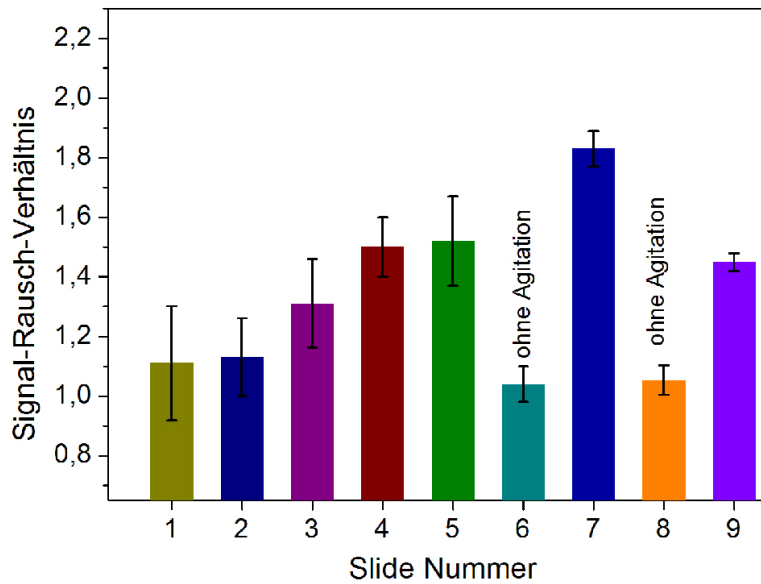


Abbildung 5.47: Aus dem Fluoreszenzsignal gemitteltetes Signal-Rausch-Verhältnis der inkubierten Slides; die variierten Versuchsparameter sind in Tabelle 5.5 gegeben

Tabelle 5.5: Übersicht über die in Abbildung 5.47 gezeigten Test-Slides

Slide Nummer	Oligokonzentration [nM]	Inkubationszeit	Verwendete IDT-Struktur
1	10	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
2	50	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
3	100	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
4	120	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
5	120	4 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
6	120	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
7	120	2 h	<i>Advalytix-Struktur</i>
8	120	2 h	gefächelter IDT
9	120	2 h	gefächelter IDT

liegt der Wert 80%, für den gefächerten IDT immerhin 40% über dem Signal des statischen Mischversuchs.

Piezoelektrisches Zinkoxid kann also einkristallines LiNbO_3 in diesem Hybridisierungssystem ersetzen; obwohl das System nicht auf den Einsatz für ZnO Mischerchips optimiert ist, kann schon ein deutlicher Unterschied in den Hybridisierungsergebnissen beobachtet werden. Die Eignung von ZnO als Basis von Mischerchips im Bereich der Gen- und Proteinforschung wurde somit erfolgreich erwiesen.

Zusammenfassung und Ausblick

Zinkoxid ist eine als II-VI-Halbleiter eingehend untersuchte Verbindung mit umfangreichen Einsatzgebieten. Eine hervorstechende Eigenschaft dieses Materials ist seine hohe Piezoelektrizität, auch in polykristalliner Form, welche es als Alternative zu gängigen einkristallinen Komponenten auszeichnet. Neben dem Einsatz als Oberflächenwellenfilter liegt ein potenzielles Anwendungsgebiet solcher piezoelektrisch aktiver Schichten in der ansonsten technisch problematischen Aktuation kleinster Flüssigkeitsmengen mittels gerichteter Oberflächenwellen; dies stellt eine Schlüsseltechnologie für sogenannte „Lab-on-a-Chip-Devices“ dar, integrierte Laborschaltungen, welche in zunehmendem Maße komplexe Analysevorgänge mit Volumina bis unterhalb des Mikroliterbereiches vor Ort ermöglichen sollen. Ein Teilaspekt solcher Techniken besteht in der Durchmischung zu analysierender Flüssigkeiten. Die erfolgreiche Implementation eines solchen Mischerchips auf Basis von Zinkoxid ist das Thema dieser Dissertation.

Die vorliegende Arbeit dokumentiert zunächst umfangreiche Untersuchungen und deren physikalische Interpretation zur Herstellung piezoelektrischer Zinkoxidschichten mittels des Radiofrequenz-Sputterprozesses. Neben einer Diskussion der Vorgänge im Plasma und der relevanten Parameter für den Depositionsvorgang wird besonderes Augenmerk auf die Verbindung von Schichteigenschaften und die Eignung als piezoelektrischer Agitator gelegt. Hierbei zeigt sich, dass zur Erreichung einer guten Schichtqualität erhöhte Ansprüche an die Prozesssauberkeit gelten (Mindestbasisdruck von $< 2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, Sputterreinigung vor Prozessbeginn), um eine elektronisch nachteilhafte Dotierung der Schichten zu vermeiden. Ebenso kann nachgewiesen werden, dass aufgrund der bekannten Tendenz von Sputterprozessen zur Reduktion oxidischer Materialien eine inhärente Unterstöchiometrie der Schichten auftritt; dem kann durch Einführung einer reaktiven Prozesskomponente erfolgreich entgegengewirkt werden, welche ebenfalls ein signifikant kompakteres und glatteres Schichtwachstum zur Folge hat. Dies wird anhand von elektronenmikroskopischen, strukturellen und chemischen Charakterisierungsverfahren belegt.

Der zweite Teil der Forschungen diskutiert die Leistungsfähigkeit der deponierten Schichten

als Mischerelement bis hin zum kommerziellen Prototyp. Dies beinhaltet insbesondere die Auswirkungen einer polykristallinen Struktur auf die Ausbreitung generierter Oberflächenwellen. Neben der Auswahl eines geeigneten Designs für die erforderlichen Interdigitaltransducer (IDTs) kann gezeigt werden, dass sich mittels Anpassung von Schichtdicke, -rauigkeit und Auswahl des Substratmaterials eine Einstellbarkeit der piezoelektrischen Eigenschaften wie Ausbreitungsgeschwindigkeit, Kopplungskoeffizient sowie eine breite Anregungsfrequenz erzielen lassen. Der Einfluss der Rauigkeit und der polykristallinen Struktur auf das Ausbreiten der Oberflächenwelle konnten hier experimentell beobachtet werden; dies liefert eine wertvolle Referenz zu bisher nur theoretisch existierenden Modellierungen. Weiterhin wird nachgewiesen, dass die Polykristallinität der Schicht aufgrund von Streuvorgängen für die Erzeugung komplexer, zeitlich variabler Durchmischungsmuster vorteilhaft ist, welche sonst auf einkristallinen Substraten nur über aufwändige Chipgeometrie und Steuersysteme realisiert werden kann. Schliesslich wird anhand eines Mischer-Prototyps im kommerziellen System der Nachweis der Funktionstüchtigkeit ZnO-basierter Mikrofluidik erbracht und mithilfe einer Mischquantifizierung im Hybridisierungsprozess dokumentiert.

Literaturverzeichnis

- [1] http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/plasmaphys/p70_03.html. (2009)
- [2] ADVALYTIX: Hybridisation Efficiency of PCR Product vs.Oligonucleotide Microarrays / Advalytix. 2006. – Forschungsbericht
- [3] ANDERS, A.: *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. A Wiley Interscience Publication, 2000. – 407 S
- [4] ANDLE, J.C. ; VALENTINO, J.F.: Acoustic Wave Biosensors. In: *Sensors and Actuators A* 44 (1994), S. 167–176
- [5] ASH, E.A. ; FARNELL, G.W. ; GERHARD, H.M. ; OLINER, A.A. ; JR., A.J. S. ; SMITH, H.I.: *Acoustic Surface Waves*. Springer Verlag, 1978
- [6] B. RAUSCHENBACH, J. G.: Texture Development in Titanium Nitride Films Grown by Low Energy Ion Assisted Deposition. In: *Crys. Res. Technol.* (2000)
- [7] BARR, T.L. ; SEAL, S. ; CHEN, L.M. ; KAO, C.C.: In: *Thin Solid Films* 253 (1994), S. 277–284
- [8] BARRADAS, N.P. ; JEYNES, C. ; WEBB, R.P.: In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 291
- [9] BERGMAIER, A. ; DOLLINGER, G. ; FREY, C.: In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 99 (1995), S. 488
- [10] CAMPBELL, C.: *Surface Acoustic Wave Devices and their Signal Processing Applications*. Academic Press, 1989
- [11] CARR, P.H. ; JHUNJHUNWALA, A. ; VEILLEUX, L.A. ; VETELINO, J.F. ; FIELD, J.C.: New Loss High Coupling Mode up to 1 GHz on LiNbO₃. In: *Proc. 1977 IEEE Ultrasonics Symp* 13 (1977), S. 579–584
- [12] CHU, W.K.: *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1978

- [13] CURIE, J. ; CURIE, P.: An Oszillating Quartz Crystal Mass Detector. In: *Comp. Rend.* 91 (1880), S. 294–297
- [14] DOOLITTLE, L.R.: Algorithm for the rapid simulation of Rutherford Backscattering Spectra. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 9 (1985), Nr. 3, S. 344–351
- [15] DUCRÉE, J. ; ZENGERLE, R. ; NEWMANN, J.: *Flow Map*. Books on Demand, 2004
- [16] EGUILUZ, A.G. ; MARADUDIN, A.A.: In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Nr. 2, S. 728–240
- [17] EHRFELD, W. ; HESSEL, V. ; LÖWE, H.: *Microreacotors*. Wiley-VCH, 2000
- [18] FAHMY, A.H. ; ADLER, E.L.: In: *IEEE Trans. Son. Ultrason.* 19 (1972), Nr. 3, S. 346–349
- [19] FEENSTRA, P.: *Modeling and Control of Surface Acoustic Wave Motors*, Universiteit Twente; Niederlande, Diss., 2005
- [20] FIRESTONE, F.A. ; FREDERICK, J.R.: The Supersonic Reflectoscope, an Instrument for Inspecting the Interior of Metal Parts by Means of Sound Waves. In: *Program of the Twenty Ninth Meeting of the Acoustical Society of America* 12-13 (1944), Nr. 16, S. 307–325
- [21] FIRMA ADVALYTIX, Homepage der: www.advalytix.de.
- [22] FREY, H. ; DÖBELE, H.F.: *Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*. VDI Verlag, 1995
- [23] FROMMELT, T.: *Mischen und Sortieren mit SAW Fluidik in Simulation und Experiment*, Universität Augsburg, Diss., 2007
- [24] GUPTA, V. ; MANSINGH, A.: In: *IEEE Proc. of ISAF* (1995), S. 508–511
- [25] GUPTA, V. ; MANSINGH, A.: In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 1063–1073
- [26] HAEFER, R.A.: *IOberflächen- und Dünnschichttechnologie Teil +, Beschichtung von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987
- [27] HANEDA, H. ; SAKAGUCHI, I. ; WATANABE, A. ; TANKA, J.: In: *Defect and Diffusion Forum* 142-147 (1997), S. 1919–1924
- [28] HAUERT, R.: Persönliche Mitteilung. (2009)
- [29] HEINRICH, V.E. ; COX, P.A.: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1996. – 382 S

- [30] HICKERNELL, F.: In: *IEEE Proc. of US* (1981), S. 489–492
- [31] HICKERNELL, F.S.: In: *Ultrason. Symp.* (1980), S. 785–796
- [32] HICKERNELL, F.S.: In: *IEEE Trans. Son. Ultrason. SU* 32 (1985), S. 621
- [33] HÜPKES, J.: *Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturierten Zinkoxid- und Siliziumschichten für Dünnschichtsolarzellen*, RWTH Aachen, Diplomarbeit
- [34] HÜPKES, J.: *Untersuchung Des Reaktiven Sputterprozesses Zur Herstellung Von Aluminiumdotierten Zinkoxidschichten Für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, RWTH Aachen, Diss., 2005
- [35] JAGADISH, C. ; PEARTON, S.: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier, 2006. – 51 S
- [36] JAGADISH, C. ; PEARTON, S.: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier, 2006. – 47 S
- [37] JEYNES, C. ; BARRADAS, N.P. ; MARRIOTT, P.K. ; JENKIN, M. ; WENDLER, E. ; BOUTREAU, G. ; WEBB, R.P.: In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), Nr. R97
- [38] KAGANOVA, I.M. ; MARADUDIN, A.A.: In: *Phys. Scripta* T44 (1992), Nr. 104
- [39] KAJIKAWA, J. ; NODA, S. ; KOMIYAMA, H.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003), S. 1943
- [40] KAJIKAWA, Y.: In: *J. Cryst. Growth* 289 (2006), S. 387–394
- [41] KIENEL, G. ; RÖLL, K.: *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Analytik*. VDI Verlag, 1995
- [42] KIM, H. ; HORWITZ, J.S. ; KIM, W.H.: In: *Thin Solid Films* 420-421 (2002), S. 539
- [43] KIM, K.K. ; SONG, J.H. ; JUNG, H.J. ; PARK, S.J.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000), Nr. 6, S. 2864–2868
- [44] KIM, Y. ; HUNT, W.D. ; HICKERNELL, F.S. ; HIGGINS, R.J.: Surface acoustic wave properties of ZnO films on GaAs substrates. In: *J. Appl. Phys.* 75 (1994), Nr. 11, S. 7299–7303
- [45] KLUTH, O. ; SCHÖPE, G. ; HÜPKES, J. ; AGASHE, C. ; MÜLLER, J. ; RECH, B.: In: *Thin Solid Films* 442 (2003), S. 80–85
- [46] KOSACHEV, V.V. ; SHCHEGROV, A.V.: Dispersion and Attenuation of Surface Acoustic Waves of Various Polarizations on a Stress Free Randomly Rough Surface of Solids. In: *Ann. of Phys.* 240 (1995), S. 225–265

- [47] LANDAU, L.D. ; LIFSCHITZ, J.M.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Bd. Band 6 Hydrodynamik. Harri Deutsch, 1963
- [48] LEE, E.C. ; KIM, Y.S. ; JIN, Y.G. ; CHANG, H.J.: In: *Physica B - Condensed Matter* 308 (2001), S. 912–915
- [49] LEE, J.B. ; LEE, H.J. ; PARK, J.S.: In: *Proc. IEEE Freq. Contr. Symp.* (2003), S. 868
- [50] LEITENMEIER, S.: *Zum Wachstum Von Magnetooptischen Bismutdotierten Seltenerdeneisengranatfilmen*, Universität Augsburg, Diss., 2007
- [51] LIBRARY, Ion Beam Analysis Nuclear D.: www-nds.iaea.org/iband1/.
- [52] LIU, D.S. ; WU, C.Y. ; SHEU, C.S. ; TSAI, F.C. ; LI, C.H.: In: *J. J. Appl. Phys.* 45 (2006), Nr. 4B, S. 3531–3536
- [53] MARTINEZ, M.A. ; HERRERO, J. ; GUTIERREZ, M.J.: In: *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 31 (1994), S. 489
- [54] MATHIEU, H.J. ; OECHSNER, H. (Hrsg.): *Thin film and depth profile analysis*. Bd. 37: *Topics in Current Physics*. Springer Verlag, 1984
- [55] MATTHEWS, H.: *Surface Wave Filters*. John Wiley and Sons, 1977
- [56] MEIER, U.: *Grenzflächenverhalten und Morphologie Des ZnO/Si - Heterokontaktes: Eine Photoemissionsstudie*, Technische Universität Cottbus, Diss., 2004
- [57] MESSIER, R. ; GIRI, A.P. ; ROY, R.A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984), S. 500–503
- [58] MITSUYU, T. ; ONO, S. ; WASA, K.: In: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), Nr. 5, S. 2464–2470
- [59] MOTT-SMITH, H.M. ; LANGMUIR, I.: In: *Phys. Rev.* 28 (1926), S. 727–763
- [60] MOULDER, J.F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K.D.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Eden Prairie, 1995
- [61] MOVCHAN, B.A. ; DEMSHISHIN, A.V.: In: *Fiz. Met. Metalloved* 28 (1969), S. 653
- [62] MÜLLER, A.C.: *Sensorische Anwendungen mit Akustischen Oberflächenwellen*, LMU München, Diss., 2004
- [63] MÜLLER, H.J.: *PCR - Polymerase-Kettenreaktion. Das Methodenbuch*. Spektrum Akademischer Verlag, 2001

- [64] NGUYEN, N.T. ; WERELEY, S.T.: *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. Artech House, 2002
- [65] ÖTZGÜR, Ü. ; YA, B. ; LIU, C. ; TEKE, A. ; RESHCHIKOV, M.A. ; DOUGAN, S. ; AVRUTIN, V. ; CHO, S.J. ; MORKOCC, H.: A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), Nr. 4
- [66] PARK, C.H. ; ZHANG, S.B. ; WEI, S.H.: In: *Phys. Rev B* (2002), Nr. 66, S. 73202–1–3
- [67] PAUW, L.J. van d.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Report* 13 (1958), Nr. 1
- [68] PHARR, G.M. ; OLIVER, W.C.: In: *MRS Bulletin* 17 (1992), S. 28–33
- [69] RAYLEIGH, J.W.S.: *The Theory of Sound*. (1894)
- [70] SABIONI, A.C.S. ; RAMOS, M.J.F. ; FERRAZ, W.B.: In: *Mat. Res.* 6 (2003), Nr. 2, S. 173–178
- [71] SAUERBREY, G.: Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten und Zur Mikrowägung. In: *Zeitschrift für Physik* 155 (1959), S. 206–222
- [72] SCHMIDT, M.: *Anorganische Chemie*. B.I. Wissenschaftsverlag, 1967
- [73] SCHULZE, M.: *Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen*, Universität Magdeburg, Diss., 2000
- [74] SEZAWA, K. ; KANAI, K.: Decay constants of seismic vibrations of a surface layer. In: *Bull. Earthq. Res. Instr.* 13 (1935), S. 251–265
- [75] SEZAWA, K. ; KANAI, K.: Discontinuity in the dispersion curves of Rayleigh waves. In: *Bull. Earthq. Res. Instr.* 13 (1935), S. 237–244
- [76] SHCHEGROV, A.V.: In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), Nr. 3, S. 1565
- [77] SHILTON, J. ; TALAYANSKII, V. ; PEPPER, M. ; RITCHIE, D.: In: *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996), S. L531
- [78] SHIOSAKI, T. ; YAMAMOTO, T. ; YAGI, M. ; KAWABATA, A.: In: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981), Nr. 5, S. 399–401
- [79] SMITH, W.R. ; GERAD, H.M. ; COLLINS, J.H. ; REEDER, T.M. ; SHAW, H.J.: Analysis of interdigital surface wave transducers by use of an equivalent circuit model. In: *IEEE Trans. Microwave Theory Tech* 17 (1969), S. 856–864

- [80] STOLLENWERK, J.: *Reaktives Sputtern von Oxidfilmen - Herstellung dielektrischer dünner Schichten für technische Anwendungen*, RWTH Aachen, Diss., 1993
- [81] STROBL, C.J.: *Mikro- und Nanofluidik Auf Piezoelektrischen Substraten*, LMU München, Diss., 2005
- [82] SULLIVAN, Frost: Lab on a Chip: The Revolution in Portable Instrumentation. In: *4th Edition, D229* (2002)
- [83] SUNDARAM, K.B. ; KAHN, A.: In: *Thin Solid Films* 295 (1997), S. 87–91
- [84] SWARTHMORE, PA (Hrsg.): *Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Powder Diffraction File*. International Centre for Diffraction Data
- [85] TEUBNER, B.G.: *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 5: Keramik*. H. Schaumburg, 1994. – 402–404 S
- [86] THORNTON, J.A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *J. Vac. Sci. Technology* 11 (1974), Nr. 4, S. 666–670
- [87] THORNTON, J.A.: Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. In: *J. Vac. Sci. Technology* 12 (1975), Nr. 4, S. 830–835
- [88] THORNTON, J.A.: High Rate Thick Film Growth. In: *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977), S. 239–260
- [89] T.M.BARNES ; OLSON, K. ; WOLDEN, C.A.: In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 112112–112114
- [90] TOMLINS, G.W. ; ROUTBORT, J.L. ; MASON, T.O.: In: *J. A. Ceram. Soc.* 81 (1998), Nr. 4, S. 869–876
- [91] TRANCELL, R.H. ; HOLLAND, M.G.: Acoustic surface wave filters. In: *Proc. IEEE* 59 (1971), S. 393–410
- [92] UTHANNA, S. ; SUBRAMANYAMB, T.K. ; NAIDUA, B. S. ; MOHAN, G.: In: *Optical Materials* 19 (2002), Nr. 4, S. 461–469
- [93] Veeco Instruments Inc: *DekTak 8 Advanced Development Profiler Manual, Software Version 8.35*. 2005

- [94] WÄCHTER, Lars: *Elektrospraybeschichtung von mikrogravimetrischen Sensoren*, Uni Bonn, Diss., 2003
- [95] WANG, L.G. ; ZUNGER, A.: In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 256401
- [96] WÄTJE, K. ; EBBECKE, J. ; THORWARTH, G. ; WIXFORTH, A.: *Ion Beam Technology and Applications*. P. Roychowdhury, D.S. Patil, 2007 (ISBN: 81-8372-033-1)
- [97] WÄTJE, K. ; EBBECKE, J. ; THORWARTH, G. ; WIXFORTH, A.: In: *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (2008), S. 134–137
- [98] WÄTJE, K. ; KRENNER, H.J. ; WIXFORTH, A.: In: *eingereicht in Thin Solid Films* (2009)
- [99] WHITE, R.M. ; VOLMER, F.W.: Direct Piezoelectric Coupling to Surface Elastic Waves. In: *J. Appl. Phys. Lett.* 7 (1965), S. 314–316
- [100] WIXFORTH, A.: In: *Superlatt. and Microstr.* 33 (2003), S. 389
- [101] WIXFORTH, A. ; STROBL, C. ; GAUER, Ch. ; TOEGL, A. ; SCRIBA, J. ; GUTTENBERG, Z.V.: In: *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004), S. 982–991
- [102] WOOD, B.P. ; HENINS, J. ; GRIBBLE, R.J. ; REASS, W.A. ; FAEHL, R.J. ; NASTASI, M.A.: Initial Operations of a Large-Scale Plasma Source Ion Implantation Experiment. In: *J. Vac. Sci. Technology B* 12 (1994), S. 870–874
- [103] WU, S. ; ; YAN, G.J. ; LEE, M.S. ; RO, R. ; CHEN, K.I.: In: *IEEE Trans. Ultrason. Ferr. Freq. Contr.* 54 (2007), Nr. 12, S. 2456–2461
- [104] YOSHINO, Y. ; INOUE, K. ; M.TAKEUCHI ; OHWADA, K.: In: *Vacuum* 5 (1998), Nr. 4, S. 601
- [105] ZHANG, Y. ; DU, G. ; LIU, D. ; WANG, X. ; MA, Y. ; WANG, J.: In: *J. Crys. Growth* 243 (2002), S. 439–443

Publikationen des Autors

WÄTJE, K.: *Herstellung dünner DLC - Schichten auf einkristallinen und metallischen Substraten mittels gepulster Laserablation*, Universität Augsburg, Diplomarbeit, 2006

WÄTJE, K. ; SCHEY, B. ; THORWARTH, G. ; KUHN, M. ; STRITZKER, B.: Laser Deposited and Annealed ta-C Films on Different Types of Steel Substrates. In: *Plasma Process. Polym.* 20 (2007), Nr. 3

WÄTJE, K. ; EBBECKE, J. ; THORWARTH, G. ; WIXFORTH, A.: Plasma Deposition Techniques of Piezoelectric ZnO Layers for Biochip Applications. In: ROYCHOWDHURY, P. (Hrsg.) ; PATIL, D.S. (Hrsg.): *Ion Beam Technology and Applications*, ISBN: 81-8372-033-1, 2007

WÄTJE, K. ; EBBECKE, J. ; THORWARTH, G. ; WIXFORTH, A.: Plasma Deposition of Piezoelectric ZnO Layers by RF Sputtering, SolGel and Pulsed Laser Deposition. In: *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (2008), Nr. 4, S. 943–946

WÄTJE, K. ; KRENNER, H.J. ; W. ASSMANN, A. W.: Piezoelectric ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering for Microfluidic Applications. In: *Jahresbericht MLL Garching 2008* (2009), S. 79

WÄTJE, K. ; KRENNER, H.J. ; WIXFORTH, A.: RF Magnetron Sputtered Piezoelectric Zinc Oxide Layers for Microfluidic Applications. In: *Thin Solid Films* (eingereicht 2009)

Danksagung

Herzlichen Dank an alle Personen, ohne deren Mithilfe diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Vielen Dank an

... meinen Doktorvater Herrn Prof.Dr. Wixforth für die Möglichkeit der Promotion, seine immer offene Tür bei Fragen und Problemen, seine ständige Hilfsbereitschaft sowie die mir gewährten Freiheiten.

... Herrn Prof.Dr. Stritzker, für die Zweitbegutachtung und die Möglichkeit eine Vielzahl von Analysegeräten an seinem Lehrstuhl zu nutzen, die für das Gelingen dieser Arbeit unabdingbar waren.

... Dr. Hubert Krenner und Dr.habil. Jens Ebbecke für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, viele Worte der Motivation, fachliche Unterstützung wann immer es möglich war und natürlich die Durchsicht meiner Arbeit.

... Thomas Frommelt für die Einführung in das „Tröpfchenmischen“ und die Hilfe, vor Allem zu Beginn meiner Promotion.

... die Bachelor-Studenten Tobias Lenz und Thomas Lisy für ihre sehr gute Arbeit, deren Ergebnisse mich auch in meiner Arbeit weiter gebracht haben.

...Priv.Do. Walter Assmann für die Möglichkeit der ERDA Messungen am MLL Garching und Dr. Jürgen Gerlach (IOM Leipzig) für die eine oder andere durchgemessene Nacht.

... Priv. Doz. Jörg Lindner für viele TEM Bilder und fachbezogene Diskussion.

... Robert Merkle für die Unterstützung am ESEM, Wolfgang Reiber für Hilfe beim RBS.

... Dr. Roland Hauert (Empa Schweiz) für die XPS Messungen.

... Dr. Zeno von Guttenberg und Dr. Martin Kantlehner (beide Fa. Advalytix) für fachliche Unterstützung bezüglich des Array Boosters.

... Funda Cevic für Unterstützung in bürokratischen Angelegenheiten.

... die bayerischen Forschungsförderung, wie auch der Firma Advalytix für finanzielle Unterstützung.

... all diejenigen, die zum guten Arbeitsklima am Lehrstuhl beigetragen haben. Besonderer Dank geht

dabei an meine Zimmerkollegen Hubert und Markus ebenso an Jörg, Marcin, Stefan, Daniel und Flo, für nie auftretende Langeweile, einen immer leeren Kühlschrank (an der Stelle sei auch Alex gedankt!) und viele (nicht immer fachbezogene) Exkursionen.

... die Firma Philips für die Senseo.

... meine Eltern, meinen Geschwistern und deren Familien für einen starken Rückhalt, viel Verständnis und für viele aufmunternde Worte, vor Allem gegen Ende dieser Arbeit. Sven und Helene, die mir auch in schlechteren Tagen ein Lächeln auf mein Gesicht zaubern – Danke!

Zu guter Letzt einen Dank meinem Mann, der immer an mich glaubt, mich in jeder Hinsicht unterstützt und mir das wunderbare Gefühl gibt, etwas Besonderes zu sein!

LEBENS LAUF

KERSTIN WÄTJE

ZUR PERSON

Name	Kerstin Franziska Wätje
Geboren	03.11.1980
Geburtsort	München

SCHULISCHER WERDEGANG

1986 bis 1990	Forstenrieder Grundschule, München
1990 bis 1992	Thomas Mann Gymnasium, München
1992 bis 2000	Ignaz Kogler Gymnasium, Landsberg am Lech
Mai 2000	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

AKADEMISCHER WERDEGANG

2000 bis 2006	Studium der Physik an der Universität Augsburg Abschluß: Diplom-Physikerin Univ.
2005 bis 2006	Diplomarbeit bei der Firma AXYNTEC GmbH, Augsburg Thema: <i>Herstellung dünner DLC - Schichten auf einkristallinen und metallischen Substraten mittels gepulster Laserablation</i>
2006 bis 2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Experimentalphysik I, Universität Augsburg